Über die elektrolytische Reduktion von Halogensubstitutionsprodukten der Benzolreihe

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

RUDOLF MATHES

aus München

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1904

MÜNCHEN

Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"

1904

Über die elektrolytische Reduktion von Halogensubstitutionsprodukten der Benzolreihe

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

RUDOLF MATHES

aus München

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1904

MÜNCHEN

Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"

1904

Meinen lieben Eltern

gewidmet

Der Verfasser

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt. (S.-S. 1901/02 bis S.-S. 1903/04.)

Es sei mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer für die mir erteilten wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. W. Muthmann möchte ich an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte wohlwollende Interesse besten Dank bekunden.

Einleitung.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie hat der elektrische Strom fast ausschließlich Anwendung zu Reduktionsversuchen gefunden, und zahlreiche Prozesse dieser Art sind von vielen Autoren studiert worden. Im ausgedehntesten Maße hat man bisher Nitrokörper der elektrolytischen Reduktion unterworfen und das Verhalten dieser Substanzen bei der Reduktion in saurer und alkalischer Lösung vollständig aufgeklärt. Dagegen wurden elektrolytische Reduktionsversuche mit organischen Halogenderivaten nicht in größerem Umfange und überdies nicht in systematischer Weise angestellt. Die ersten Beobachtungen machte Lassar-Cohn bei der Elektrolyse von Halogenkarbonsäuren.[1]) Er fand, daß Monochlor- und Monobromessigsäure an der Kathode glatt in Essigsäure, Monobrombernsteinsäure in Bernsteinsäure etc. übergehen. Dieselbe Reaktion gingen auch eine größere Anzahl weiterer Halogenkarbonsäuren ein, und zwar war die Reduktionswirkung nicht immer die gleiche, wie das Beispiel der Dichloressigsäure lehrt. Von aromatischen Halogenverbindungen hat man zwar in größerer Anzahl Nitroderivate der Reduktion unterworfen; doch wurde bei allen diesen Versuchen nur die Nitrogruppe reduziert. Meine Aufgabe war es nun, zu prüfen, wie sich Halogenderivate der Benzolreihe bei Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffes ver-

[1]) A. 251, 342, 345.

halten und unter welchen Umständen der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff gelingt. Ich ging dabei selbstverständlich von den einfachsten Halogenderivaten aus. Es war wohl ohne weiteres klar, daß Chlorbenzol durch den elektrolytischen Wasserstoff nicht reduziert werden kann, denn das Chlor sitzt außerordentlich fest im Benzolkern, wie das Verhalten des Chlorbenzols gegen chemische Agentien lehrt. Auch Brombenzol ist sehr beständig und gegen Wasserstoff unempfindlich. Ich benutzte für meine Versuche nicht diese Körper, sondern des Vergleiches wegen p-Chlortoluol und p-Bromtoluol. Die mit diesen Substanzen ausgeführten Versuche ergaben keine oder nur eine äußerst schwache Reduktion. Aber selbst das Jodbenzol, welches verhältnismäßig leicht Umsetzungen eingeht, ist nach meinen Versuchen der Reduktion nicht zugänglich. Anders mußten sich die Chlorsubstitutionsprodukte des Toluols, bei welchen das Chlor in der Methylgruppe sitzt, bei der elektrolytischen Reduktion verhalten. Um die Reduktion bei diesen Körpern systematisch untersuchen zu können, wurden dieselben mit Alkohol in Lösung gebracht und der Lösung eine den Strom leitende Säure, in den meisten Fällen Schwefelsäure, zugesetzt. Die Größe der Reduktion ermittelte ich immer in der Weise, daß ich die während der Elektrolyse freiwerdende Wasserstoffmenge mit der Wasserstoffmenge verglich, die aus einem in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameter entwickelt wurde. Bekanntlich ist nun bei derartigen Reduktionsprozessen die Reduktionsstärke abhängig von verschiedenen Bedingungen, in erster Linie von der Stromdichte an der Kathode, dann aber auch von der Konzentration des zu reduzierenden Körpers, sowie von dem Material der Elektroden. Ich stellte daher meine Versuche in der Weise an, daß ich diejenige Stromstärke ermittelte, bei der einige Zeit hindurch sämtlicher Wasserstoff verbraucht wurde. Aus der so erhaltenen Stromstärke wurde die Stromdichte pro qdm Kathodenoberfläche berechnet und diese als Reduktionsstromdichte bezeichnet. Ferner variierte ich die Konzentration des zu reduzierenden Körpers und arbeitete mit verschiedenem Kathodenmaterial. Als Kathoden kamen in den meisten Fällen

Platin, Quecksilber, Kupfer und Blei zur Verwendung.[2]) Bei meinen Versuchen mit Benzylchlorid gelang es mir nicht, die Reduktionsstromdichte zu bestimmen. Nichtsdestoweniger konnte, wenn nur das geeignete Kathodenmaterial benutzt wurde, mit hoher Stromausbeute gearbeitet werden. Die größten Reduktionswerte traten bei Verwendung einer Bleielektrode auf; hier wurden etwa 80 Prozent des Stromes ausgenutzt. Etwas ungünstiger wirkte das Nickel mit etwa 20 Prozent und das Quecksilber mit 18 Prozent Stromausbeute, während sich bei Kupfer und Platin die niedrigsten Reduktionswirkungen ergaben (13 Prozent bezw. 8 Prozent).

Weit günstiger gestalteten sich die Verhältnisse bei den Reduktionsversuchen mit Benzalchlorid. Hier konnte ich bereits mit Blei als Kathodenmaterial eine Stromstärke erhalten, bei der keine Wasserstoffentwicklung auftrat. Auch beim Kupfer wurden gegenüber dem Benzylchlorid zirka 50 Prozent des Stromes ausgenutzt. Ebenso zeigte das Quecksilber eine höhere Stromausbeute von etwa 30 Prozent, während bei Verwendung von Platin nur ein minimaler Wasserstoffverbrauch von zirka 5 Prozent beobachtet werden konnte. — Sehr hohe Reduktionswerte wurden beim Benzotrichlorid erhalten. Bei den Versuchen mit diesem Körper benutzte ich die doppelten Stromdichten wie bei dem Benzyl- und Benzalchlorid. Trotzdem wurde mit Blei als Kathodenmaterial ein fast quantitativer Verbrauch des Wasserstoffes erzielt; ebenso konnte mit Kupfer eine 70prozentige und mit Quecksilber eine 60prozentige Stromausbeute erhalten werden, und sogar bei Verwendung von Platin wurden etwa 20 Prozent des Stromes zu Reduktionszwecken ausgenutzt.

Was nun den Verlauf der Reduktion anbelangt, so war bei diesen Körpern die einfachste Reaktion die Eliminierung des Chlors durch Wasserstoff unter Bildung von Toluol. Nun entstehen aber bei der rein chemischen Reduktion auch kondensierte Produkte, so aus dem Benzylchlorid Dibenzyl etc., und es konnte erwartet werden, daß dieselben Produkte sich

---

[2]) Sämtliche Kathoden hatten eine Oberfläche von 142,5 qcm, mit Ausnahme der Quecksilberkathode, deren Oberfläche 19,625 qcm betrug.

auch bei der elektrolytischen Reduktion bilden, besonders wenn das Material der Elektroden imstande ist, mit den Chlorderivaten zu reagieren. Das ist beispielsweise für Kupfer schon früher nachgewiesen worden. Es gelingt nun mit Leichtigkeit, bei der Elektrolyse festzustellen, welchen Verlauf die Reduktion nimmt. Betrachtet man das Benzylchlorid, so ergibt sich, daß bei der Reduktion zu Toluol nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CH_2 Cl + H_2 = C_6 H_5 CH_3 + HCl$$

auf 1 Molekül verbrauchten Wasserstoffes 1 Molekül Salzsäure entsteht, während bei der Bildung von Dibenzyl nach der Gleichung:

$$2\,C_6 H_5 CH_2 Cl + H_2 = C_6 H_5 CH_2 - CH_2 C_6 H_5 + 2\,HCl$$

auf 1 Molekül Wasserstoff 2 Moleküle Salzsäure treffen. Es war also nur nötig, den zur Reduktion verbrauchten Wasserstoff und die Menge der gebildeten Salzsäure zu bestimmen, um die nötigen Unterlagen für die Deutung des Reaktionsverlaufes zu erhalten. Ich führte daher bei dem Benzylchlorid eine Reihe von Analysen durch, bei welchen ich das molekulare Verhältnis von aufgewendetem Wasserstoff zu entstandener Salzsäure ermittelte. Es zeigte sich, daß die Reaktion nur dann ausschließlich nach der Toluolseite erfolgte, wenn Blei und Quecksilber als Kathodenmaterial verwendet wurden. Die Elektrolysen dagegen, welche ich mit Kupfer und Nickel durchführte, ergaben stets Zahlen, die das reine Toluolverhältnis 1 : 1 überschritten; hier trat also neben der Bildung von Toluol auch die von Dibenzyl ein. Die beim Platin erhaltenen merkwürdigen Werte sollen später ihre Erklärung finden.

Beim Benzalchlorid können folgende Fälle auftreten:

1. Die Reduktion zu Toluol nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CHCl_2 + 2\,H_2 = C_6 H_5 CH_3 + 2\,HCl.$$

Hier trifft wie beim Benzylchlorid auf 1 Molekül Wasserstoff 1 Molekül Salzsäure.

2. Die Bildung von Stilben nach der Reaktionsgleichung:

$$2\,C_6H_5CHCl_2 + 2\,H_2 = C_6H_5CH = CH \cdot C_6H_5 + 4\,HCl.$$

Hier treffen auf 1 Molekül Wasserstoff 2 Moleküle Salzsäure. Als eine weitere Reaktionsmöglichkeit mußte noch 3. die Bildung von Dibenzyl betrachtet werden, das aus dem Stilben durch die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffes entstehen konnte. Während nun die Reduktion des Benzylchlorids nur eine geringe Menge Dibenzyl lieferte, konnte ich bei dem Benzalchlorid die Versuchsbedingungen so wählen, daß die Bildung der kondensierten Produkte in den Vordergrund trat. Mit Kupfer als Kathodenmaterial erhielt ich so in einem Falle das reine Stilbenverhältnis 1 : 2. Bei Verwendung von Blei und Quecksilber ergaben sich stets Mittelwerte; aber auch hier konnte ich durch Variation der Versuchsbedingungen eine möglichst große Annäherung an das Stilbenverhältnis erreichen. Das Platin lieferte wieder merkwürdige Verhältniszahlen, die wie die beim Benzylchlorid erhaltenen später ihre Erklärung finden sollen.

Betrachtet man schließlich das Benzotrichlorid, so ergibt sich, daß bei der Reduktion zu Toluol nach der Gleichung:

$$C_6H_5CCl_3 + 3\,H_2 = C_6H_5CH_3 + 3\,HCl$$

wieder auf 1 Molekül Wasserstoff 1 Molekül Salzsäure trifft, während bei der Bildung von Tolan nach der Reaktionsgleichung

$$2\,C_6H_5CCl_3 + 3\,H_2 = C_6H_5C \equiv C \cdot C_6H_5 + 6\,HCl$$

auf 1 Molekül Wasserstoff 2 Moleküle Salzsäure entstehen. Durch weitere Reduktion des Tolans mit Hilfe elektrolytischen Wasserstoffes können eventuell noch Stilben und Dibenzyl erhalten werden. Nun trat aber, da das Benzotrichlorid leicht mit Alkohol, besonders bei höherer Temperatur, reagiert, noch die Bildung von Benzoësäureäthylester ein. Diese Esterbildung war, wie ich durch Versuche ermittelte, bei gewöhnlicher Temperatur nur eine minimale; die stellenweise ungeheuren Salzsäuremengen, die ich bei meinen elektrolytischen Versuchen erhielt, konnten also nur von einer kata-

lytischen Wirkung des Kathodenmaterials herrühren, welche die Bildung von Benzoësäureester und Salzsäure beschleunigt. Die Analysen, welche ich zur Auffindung des Verhältnisses von H_2 : HCl durchführte, kamen natürlich nicht mehr für die Deutung des Reaktionsverlaufes in Betracht; sie gaben aber in jedem einzelnen Falle ein gutes Bild von der Größe der Katalyse. Es zeigte sich, daß die katalytische Wirkung des Kathodenmaterials um so größer war, je mehr sich das betreffende Metall den Edelmetallen näherte. Dementsprechend nahm die katalytische Wirkung vom Blei zum Platin fortlaufend zu und erreichte beim Platin ihren höchsten Wert. Derartige katalytische Wirkungen mußten auch beim Benzyl- und Benzalchlorid angenommen werden. Denn die Versuche, die ich hier mit Platin als Kathodenmaterial ausführte, lieferten Verhältniszahlen, die das Maximalverhältnis 1 : 2 bei weitem überschritten. So ergab sich beim Benzylchlorid im Maximum ein Verhältnis von 1 : 2,2 und beim Benzalchlorid ein solches von 1 : 3,2. Da das Platin unter keinen Umständen mit diesen Chlorderivaten reagieren konnte, so mußten die hohen Verhältniszahlen von einer katalytischen Wirkung des Metalles herrühren.

Die Bildung der kondensierten Produkte Dibenzyl etc. ist, wie die Beobachtung der Kathode während der Elektrolyse zeigt, bedingt durch die Mitwirkung des Kathodenmaterials. Die Kupferkathode bedeckte sich z. B. während der Reduktionsversuche mit einem schwarzen Ueberzuge. Dieser schwarze Ueberzug war hauptsächlich auf der Innenseite der Elektrode zu bemerken und bestand aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer. Ein Teil des Kupfers mußte daher mit dem Elektrolyten in Reaktion getreten sein. Dies konnte nur in der Art und Weise vor sich gehen, daß das Metall dem Chlorkörper Chlor entzog und dadurch in Kupferchlorid übergeführt wurde, welches dann durch den elektrolytischen Wasserstoff wieder Reduktion zu schwammförmigem Metall erfuhr. Gleichzeitig ging Kupfer in Lösung; wie durch Versuche ermittelt wurde, war die in Lösung gegangene Metallmenge am größten bei Beginn der Elektrolyse, verringerte sich in dem Maße, als die letztere ihrem Ende

zuging, und nach vollendetem Reduktionsprozeß war alles Kupfer quantitativ aus der Lösung abgeschieden.

An die 3 Chlorsubstitutionsprodukte des Toluols schloß sich noch die Untersuchung über das Verhalten des p-Brombenzylbromids an. Bei diesem Körper wurde nur das Brom in der Seitenkette eliminiert, während das im Kern sitzende Halogenatom nicht reagierte. Eine Beeinflussung dieses im Kerne sitzenden Broms durch das Brom in der Seitenkette trat also nicht ein, und es wurde einfach p-Bromtoluol gebildet.

Es war nun nicht ausgeschlossen, daß durch Einführung anderer Substituenten in den Kern das Halogenatom leichter austauschbar wurde. Als geeignetste Gruppe glaubte ich die Nitrogruppe anzunehmen. Der Einfluß der Nitrogruppe zeigte sich sofort bei dem p-Jodnitrobenzol; denn während das Jodbenzol eine schwer reduzierbare Substanz war, verlor der Nitrokörper sein Jodatom mit größter Leichtigkeit und gingen in Anilin über.[3]) Wesentlich fester saß dagegen das Chlor. So gelang es bei dem p-Dichlornitrobenzol auf keine Weise, eines der beiden Chloratome durch Wasserstoff zu ersetzen. Es fand nur Reduktion der Nitrogruppe statt, und als Endprodukte traten Tetrachlorazoxybenzol und Dichloranilin auf. Erst bei dem Picrylchlorid, welches neben dem Chlor noch 3 Nitrogruppen enthält, ließ sich das Chlor reduzieren. Das Reduktionsprodukt war in diesem Falle Triamidobenzol.

---

[3]) Bei einem Versuche, p-Jodnitrobenzol in alkalischer Lösung zu reduzieren, erhielt Elbs Jodazobenzol; das Jod wurde also nicht eliminiert.

Experimenteller Teil.

Als Elektrolysengefäß verwendete ich einen Glaszylinder von 15 cm Höhe und 5 cm Durchmesser, der durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wurde. In der ersten Bohrung befand sich der Zuführungsdraht zur Kathode, die mittlere nahm das Gasableitungsrohr des Anodenraumes auf, während die dritte Bohrung mit einem Ableitungsrohr für die Gase des Kathodenraumes versehen war. Die den Anodenraum bildende Tonzelle von 60 mm Höhe und 25 mm Durchmesser war mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung das oben erwähnte Gasableitungsrohr (in Form eines T-Rohres) für die anodisch entwickelten Gase geführt wurde. Letzteres Rohr enthielt selbstverständlich noch den Zuführungsdraht für die Anode, welche in allen Fällen aus einem Platinblech von 3 qcm Oberfläche bestand.

Zur Bestimmung der Reduktionswerte verwendete ich ein Knallgasvoltameter, das in den Hauptstromkreis eingeschaltet wurde. Zuerst bediente ich mich der von Oettel angegebenen Konstruktion, bei welcher Nickelbleche als Elektroden und Natriumhydroxyd als Elektrolyt benutzt werden. Bei meinen Versuchen machte ich aber die Beobachtung, daß die entwickelten Knallgasmengen immer etwas geringer ausfielen als bei einem Voltameter mit Platinanode, trotzdem reinstes Natriumhydroxyd zur Herstellung des Elektrolyten diente. Diese Tatsache erklärte sich dadurch, daß auf dem anodischen Nickelblech während der Elektrolyse ein schwarzer Ueberzug von Nickelsuperoxyd entstand, d. h. also geringe Oxydation und damit Verbrauch von Sauerstoff eintrat. Zur Vermeidung dieser Oxydationswirkung ersetzte

ich die Nickelanode durch ein Platinblech und erhielt nun stets richtige Werte.

Die Ableitungsröhren des so konstruierten Knallgasvoltameters einerseits und der Kathodenabteilung des Elektrolysenapparates andererseits wurden mit je einer Gasbürette verbunden. Diese Gasbüretten waren zylindrische Röhren von 100 ccm Inhalt, welche unten offen, oben mit einem Glashahn verschließbar waren und in ein hohes zylindrisches Glasgefäß mit Wasserfüllung eingetaucht wurden. Um die Büretten vor Beginn des Versuches vollständig mit Wasser füllen zu können, wurde in die Verbindung mit den elektrolytischen Apparaten je ein T-Rohr eingeschaltet und der freie Arm desselben mit Schlauch und Quetschhahn versehen.

Die Versuche zur Messung der Reduktionswerte wurden nun in der Weise ausgeführt, daß der im Reduktionsapparate sich entwickelnde Wasserstoff in die eine Gasbürette geleitet wurde, während das im Voltameter auftretende Knallgas in der anderen Gasbürette aufgefangen wurde. Die Menge des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffes ergibt sich dann aus der Wasserstoffmenge im Knallgasvoltameter (= $^2/_3$ des Knallgasvolumens), vermindert um die im Elektrolysenapparat gebildete Wasserstoffmenge. Des Vergleiches halber wurden die so erhaltenen Werte in Prozente Stromausbeute umgerechnet. Für den Fall, daß im Reduktionsgefäß kein Wasserstoff entwickelt, d. h. aller Wasserstoff zu Reduktionszwecken verbraucht wurde, war die Stromausbeute natürlich 100 Prozent.

Wie schon in der Einleitung besprochen, war es meine Absicht, die sogenannte Reduktionsstromdichte festzustellen, d. h. diejenige Stromstärke pro qdm, bei welcher sämtlicher Wasserstoff zur Reduktion verbraucht wird. Ich stellte daher meine Versuche in der Weise an, daß ich mit einer bestimmten Stromstärke begann und bestimmte, ob sich hiebei Wasserstoff entwickelte oder nicht. Im ersten Falle mußte, um 100 Prozent Stromausbeute zu erhalten, die Stromstärke erniedrigt, im anderen Falle dagegen solange erhöht werden, bis gerade Wasserstoffentwicklung eintrat. Als Anfangsstromstärke wurde bei sämtlichen Versuchen 0,5 Ampère gewählt.

I. p-Chlortoluol.

Diesen Körper erhielt ich aus p-Toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaktion. Für die Reduktionsversuche wurden 10 g Chlortoluol in 175 ccm 80 prozentigen Alkohols gelöst und die so erhaltene Lösung, um Stromleitung zu ermöglichen, mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Einige Versuche, die ich bei Verwendung von Platin und Quecksilber als Kathodenmaterial durchführte, ergaben nicht die Spur einer Reduktion; in allen Fällen traten im Knallgasvoltameter und im Elektrolysenapparate genau die gleichen Wasserstoffmengen auf. Schließlich führte ich noch eine Reihe von Reduktionsmessungen durch, bei denen ich Blei als Kathodenmaterial benützte. Dieselben lieferten folgende Ergebnisse:

Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
0,5 A	0,35 A	4,0 V	22 ccm	0 ccm	0
0,3 A	0,21 A	3,4 V	12 „	0 „	0
0,2 A	0,14 A	3,2 V	10,3 „	0,5 „	5
0,1 A	0,07 A	2,7 V	10 „	1 „	10

Die Reduktion war also eine sehr schwache, trotzdem Blei als Kathodenmaterial benützt wurde. Eine Isolierung des Reduktionsproduktes war daher nicht ausführbar.

II. Benzylchlorid.

Es wurden zuerst eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen die Wirkung verschiedener Kathodenmaterialien geprüft wurde. Zu diesen Versuchen dienten Lösungen, welche 5 g Benzylchlorid, in 175 ccm 80 prozentigen Alkohols aufgelöst, enthielten und mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure zur Erzielung genügend großer Leitfähigkeit versetzt wurden. Als Kathoden wurden Blei, Kupfer, Quecksilber, Platin und Nickel benützt. Die mit diesen einzelnen Kathoden bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
			1. Blei.			
8½ h	0,5 A	0,35 A	5,0 V	36 ccm	28 ccm	77,8
—	0,5 A	0,35 A	5,0 V	40 „	31 „	77,5
—	0,3 A	0,21 A	3,0 V	30,6 „	25,6 „	83,7
11 h	0,1 A	0,07 A	2,9 V	10,6 „	9,1 „	85,9
11¼ h	0,1 A	0,07 A	2,9 V	10 „	8 „	80
11¾ h	0,1 A	0,07 A	3,0 V	8 „	6 „	75
			2. Kupfer.			
3½ h	0,5 A	0,35 A	3,6 V	27,4 ccm	0,4 ccm	1,5
—	0,5 A	0,35 A	3,9 V	26 „	3 „	11,5
3¾ h	0,5 A	0,35 A	3,5 V	26,3 „	3,3 „	12,7
4 h	0,5 A	0,35 A	3,5 V	28 „	3 „	10,7
4¼ h	0,1 A	0,07 A	3,0 V	8,6 „	1,6 „	18,6
4½ h	0,1 A	0,07 A	3,0 V	10,6 „	2,6 „	24,5
4¾ h	0,1 A	0,07 A	3,0 V	9,7 „	3,2 „	32,7
5 h	0,1 A	0,07 A	3,0 V	6 „	2 „	33,3
			3. Quecksilber.			
2½ h	0,1 A	0,35 A	3,6 V	24,3 ccm	4,3 ccm	17,8
2¾ h	0,1 A	0,35 A	3,5 V	13,7 „	1,7 „	12,2
			4. Platin.			
9 h	0,5 A	0,35 A	3,9 V	29,4 ccm	5,4 ccm	18,4
9¼ h	0,5 A	0,35 A	3,9 V	24 „	2 „	8,3
9½ h	0,5 A	0,35 A	3,6 V	24,3 „	1,8 „	7,6
9¾ h	0,5 A	0,35 A	3,5 V	24 „	2 „	8,3
10 h	0,1 A	0,07 A	2,9 V	12 „	1 „	8,3
10¼ h	0,1 A	0,07 A	2,8 V	12 „	2 „	16,7
10½ h	0,1 A	0,07 A	2,9 V	14,3 „	2,3 „	16,3
			5. Nickel.			
10¾ h	0,5 A	0,35 A	4,1 V	24 ccm	5 ccm	20,8
11 h	0,5 A	0,35 A	4,2 V	26 „	3,5 „	13,5
11¼ h	0,5 A	0,35 A	4,2 V	24,3 „	1,3 „	5,5
11½ h	0,5 A	0,35 A	4,2 V	8 „	1,5 „	18,8

Schließlich wurden noch einige Versuche mit Blei, Kupfer und Platin in höher konzentrierten Benzylchloridlösungen ausgeführt. Zu diesen Reduktionsversuchen wurden

15 g Benzylchlorid, also die dreifache Menge, in 175 ccm 80 prozentigen Alkohols gelöst und die so erhaltene Lösung mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
6. Blei bei höherer Konzentration.					
0,5 A	0,35 A	3,6 V	26 ccm	24 ccm	92,3
0,5 A	0,35 A	3,5 V	27 „	25 „	92,6
0,5 A	0,35 A	3,5 V	24,6 „	22,6 „	91,9

Die Reduktionsstromdichte liegt also in der Nähe von 0,35 Ampère.

Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
7. Kupfer bei höherer Konzentration.					
0,5 A	0,35 A	3,5 V	26,6 ccm	13,6 ccm	51,1
0,1 A	0,07 A	2,9 V	12 „	7,5 „	62,5
8. Platin bei höherer Konzentration.					
0,1 A	0,07 A	3,0 V	12,3 ccm	5,8 ccm	47,3
0,1 A	0,07 A	2,9 V	16 „	6,5 „	40,6

Aus der obigen tabellarischen Uebersicht geht hervor, daß das Benzylchlorid am stärksten reduziert wird bei Verwendung einer Bleikathode. Die Reduktion beginnt mit etwa 78 Prozent Stromausbeute und steigert sich bei Erniedrigung der Stromdichte auf 0,07 Ampère bis auf 86 Prozent. An zweiter Stelle steht das Nickel mit ca. 19—21 Prozent anfänglicher Stromausbeute. Dann folgt das Quecksilber mit etwa 18 Prozent; Kupfer und Platin zeigten die niedrigsten Reduktionszahlen, welche beim Kupfer etwa 11 Prozent und beim Platin ca. 8 Prozent betragen. Auf die Ermittlung der Reduktionsstromdichte mußte ich in fast sämtlichen Fällen verzichten, vor allen Dingen aus dem Grunde, daß ich bei den sehr niedrigen Stromstärken, die hier in Betracht

kamen, die einzelnen Messungen viele Stunden lang hätte fortführen müssen. Dabei wäre durch die Schläuche Wasserstoff in nicht unbeträchtlichen Mengen entwichen, so daß also große Fehler bei den Bestimmungen unterlaufen wären.

Die Reduktionsmessungen, welche mit Blei, Kupfer und Platin bei höherer Konzentration ausgeführt wurden, zeigen, daß die Reduktion unter dieser Bedingung eine ausgiebige ist. So findet beim Blei eine Erhöhung der Stromausbeute von 78 auf 92 Prozent statt, d. h. es läßt sich unter Umständen bei genügend hoher Konzentration des Benzylchlorids mit der angewandten Stromdichte von 0,35 Ampère eine 100 prozentige Stromausbeute erreichen. Ganz auffallend stark wird die Reduktion erhöht beim Kupfer, wo sie von 12 auf 50 Prozent ansteigt. Die später zu besprechenden Versuche über die Reduktionsvorgänge lassen ersehen, daß beim Kupfer rein chemische Wirkungen auf das Benzylchlorid vorhanden sind, die natürlich um so intensiver verlaufen, je höher die angewandte Konzentration ist. Aber auch beim Platin zeigt sich eine ganz bedeutende Zunahme der Stromausbeute für die höhere Konzentration, die, wie noch näher ausgeführt werden soll, durch katalytische Prozesse sich erklären läßt.

Nachdem nun auf diese Weise festgestellt worden war, mit welcher Stärke die einzelnen Metalle als Kathoden bei der Reduktion wirkten, suchte ich zu ermitteln, in welcher Weise diese Metalle mit dem Benzylchlorid in Reaktion traten. Die Versuche wurden, wie in der Einleitung erwähnt, so ausgeführt, daß man das Verhältnis des bei der elektrolytischen Reaktion verschwundenen Wasserstoffes zu der Menge der gebildeten Salzsäure bestimmte. Zu diesem Zwecke diente folgende Versuchsanordnung. In den Stromkreis der elektrolytischen Reduktion wurde an Stelle des Knallgasvoltameters ein nach Oettel konstruiertes Kupfervoltameter eingeschaltet, da bei der hier notwendigen größeren Elektrolysendauer die Meßröhre des Knallgasvoltameters nicht genügend Fassungsraum gehabt hätte. Den in der Kathodenabteilung des Reduktionsapparates entwickelten, also zur Reduktion nicht verwendeten Wasserstoff leitete ich wie

früher in eine Gasbürette, wo sein Volumen abgelesen werden konnte. Je nach der Stromstärke wurden die Versuche kürzere oder längere Zeit fortgesetzt, so daß etwa 0,2 bis 0,4 Ampèrestunden durch den Apparat geschickt wurden. Nach Beendigung des Versuches wurde das im Kupfervoltameter niedergeschlagene Kupfer gewogen und die durch Reduktion gebildete Salzsäure bestimmt. Da die durch Reduktion gebildete Salzsäure aber gleichzeitig den Strom transportiert, so muß ein Teil derselben an die Anode wandern und dort durch Elektrolyse zu Chlorentwicklung Veranlassung geben. Um das so entstehende Chlor wieder zu gewinnen, leitete ich die an der Anode entweichenden Gase in Ammoniakflüssigkeit, womit das Chlor unter Stickstoffentwicklung Salmiak bildet. Die Flüssigkeit im Anodenraume wurde mit der Kathodenflüssigkeit vereinigt; etwa in der ersteren vorhandenes gelöstes Chlor mußte durch den Alkohol der Kathodenlauge rasch in Salzsäure übergeführt werden. Schließlich wurde noch die Tonzelle durch gründliches Auswaschen mit Wasser von der aufgesaugten Lösung befreit. Das Waschwasser fügte ich dem Gemisch von Anoden- und Kathodenflüssigkeit bei. Da das Benzylchlorid mit Silbernitrat kräftig reagiert, so mußte vor Bestimmung der Salzsäure die Lösung von Benzylchlorid befreit werden. Ich verdünnte daher die Lösung sehr stark mit Wasser und entfernte den unverändert gebliebenen Chlorkörper durch sorgfältiges Ausäthern. Dieses Verfahren hat zwar den kleinen Nachteil, daß der Äther Salzsäure aufnimmt; doch sind die gelösten Mengen so gering, daß sie vollkommen vernachlässigt werden können. Nach dem Ausäthern neutralisierte ich die Schwefelsäure sowie die bei der Reduktion entstandene freie Salzsäure mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd. Da mir kein absolut chlorfreies Kaliumhydroxyd zur Verfügung stand, so verwendete ich zur Neutralisation eine genau abgemessene Menge der Kalilauge und bestimmte durch eine besondere Analyse die Menge des im gleichen Volumen Kalilauge vorhandenen Chlors. Dieser Chlorgehalt wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht. Die ausgeätherte Flüssigkeit dampfte ich auf ein kleineres Volumen

ein und vereinigte sie nach der Filtration mit der Salmiaklösung, welche durch Einleiten des anodisch entwickelten Chlors in Ammoniakflüssigkeit erhalten worden war. Schließlich wurde mit Salpetersäure neutralisiert, bis ein kleiner Ueberschuß vorhanden war und in der Siedehitze mit Silbernitrat gefällt.

Zur Ermittlung der Verhältniszahlen verfuhr ich folgendermaßen: Aus der erhaltenen korrigierten Chlorsilbermenge berechnete ich das Volumen der derselben entsprechenden Menge Salzsäure bei 0^0 und 760 mm Barometerstand. Ferner berechnete ich das dem erhaltenen Kupfer entsprechende Wasserstoffvolumen unter normalen Bedingungen. Von dieser Zahl wurde das auf Normalzustand reduzierte Volumen des entwickelten Wasserstoffes subtrahiert und dann das molekulare Verhältnis von H_2: H Cl bestimmt.

Es sei mir erlaubt, eine derartige Analyse im folgenden etwas näher zu beschreiben.

Gewicht der Kupferkathode vor dem Versuche: 74,7556 g
" " " nach " " 75,0408 g
Abgeschiedene Kupfermenge: 0,2852 g

Anzahl der durchgeleiteten Ampèrestunden:
0,2852 : 1,184 = 0,241 A. St.

(1,184 g = Kupfermenge aus Kupfersulfat pro Ampèrestunde)

Barometerstand: 714 mm
Temperatur: 17^0

Volumen des entwickelten Wasserstoffes: 22,5 ccm.

$$V_{0,760} = \frac{22,5 \cdot 714 \cdot 273}{760 \cdot 290} = 19,9 \text{ ccm Wasserstoff}$$

0,241 Ampèrestunden sollten theoretisch entwickeln:
0,241 · 0,037 = 0,0089 g Wasserstoff.
(0,037 g = Wasserstoffmenge pro Ampèrestunde.)

Diesem Gewicht würde entsprechen ein Volumen von 0,0089 : 0,0000896 = **99,14 ccm** Wasserstoff.

Für die Reduktion werden demnach verbraucht:
99,14 — 19,9 = 79,24 ccm Wasserstoff.

Resultat der Chlorbestimmung:

Gewicht des Tiegels:	23,4290 g
„ „ „ + Chlorsilber:	23,9270 g
Chlorsilber:	0,4980 g

Bei der Chlorbestimmung in der zur Neutralisation verwendeten Menge Kalilauge ergab sich:

Gewicht des Tiegels:	24,1382 g
„ „ „ + Chlorsilber:	24,1469 g
Chlorsilber:	0,0087 g

Tatsächliche Chlorsilbermenge: 0,4980 g — 0,0087 g = 0,4893 g.

Daraus ergibt sich ein Gewicht von 0,1245 g oder ein Volumen von 0,1245 : 0,0016131

= 77,18 ccm Chlorwasserstoff.

Molekulares Verhältnis von Wasserstoff zu Chlorwasserstoff:

79,24 : 77,18 = 1 : 0,97 (ca. 1 : 1).

Die Resultate, welche sich bei Verwendung der einzelnen Kathodenmaterialien ergaben, sind nun in der nebenstehenden Tabelle niedergelegt. Der Elektrolyt bestand jedesmal aus einer Lösung von 2 g Benzylchlorid in 70 ccm 80prozentigen Alkohols, welche, um Stromleitung zu ermöglichen, mit 1 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde. Der Strom hatte bei Ausführung dieser Bestimmungen eine Stärke von 0,2 Ampère. Außerdem wurden noch einige Versuche bei der höheren Stromstärke von 0,5 Ampère und einige andere mit der niedrigeren Benzylchloridkonzentration von 1 g durchgeführt.

In der Einleitung wurde bereits erörtert, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Benzylchlorid mit Metallkathoden zwei Reaktionsmöglichkeiten vorliegen: 1. Die Bildung von Toluol durch Eliminierung des Chlors mittels elektrolytischen Wasserstoffes; 2. die Bildung von Dibenzyl durch Einwirkung des Metalles auf das Benzylchlorid und Reduktion des entstandenen Metallchlorides mittels elektrolytischen Wasserstoffes. Das Verhältnis von H_2 : HCl gibt darüber Aufschluß, wie in jedem einzelnen Falle die Reduktion verläuft. Für die Toluolbildung ist dieses Verhältnis 1 : 1 und für die

Barometerstand	Temperatur	Kupfermenge im Voltameter	Ampère-stundenzahl	Nicht-verbrauchter Wasserstoff in ccm red.	Verbrauchter Wasserstoff in ccm red.	Silber-chlorid	Chlorwasser-stoff in ccm red.	Verhältnis von $H_2 : HCl$
				I. Blei.				
714 mm	17°	0,2852 g	0,241	19,9	79,24	0,4893 g	77,18	1 : 0,97
714 „	17,5°	1,1581 g	0,134	3,53	52,45	0,3397 g	53,56	1 : 1,02
				II. Kupfer.				
714 mm	16°	0,2595 g	0,219	43,04	46,88	0,3234 g	51,02	1 : 1,09
714 „	16,5°	0,1837 g	0,155	39,87	23,44	0,1806 g	28,45	1 : 1,21
				III. Quecksilber.				
722 mm	17,5°	0,2552 g	0,216	50	39,06	0,2339 g	36,89	1 : 0,94
728 „	21,5°	0,2197 g	0,186	39,51	37,95	0,2373 g	37,44	1 : 0,99
				IV. Platin.				
722 mm	16,5°	0,1916 g	0,162	59,13	7,81	0,0767 g	12,09	1 : 1,55
728 „	19°	0,1801 g	0,152	54,18	7,81	0,1107 g	17,48	1 : 2,24
				V. Nickel.				
725 mm	17,5°	0,2328 g	0,197	71,72	10,04	0,0989 g	15,62	1 : 1,56
				VI. Versuche bei höherer Stromdichte.				
Blei 709 mm	18°	0,5169 g	0,437	68,7	111,61	0,7218 g	113,82	1 : 1,02
Kupfer 722 „	16°	0,2934 g	0,248	79,78	21,21	0,2099 g	33,1	1 : 1,56
				VII. Versuche mit geringerer Konzentration.				
Blei 725 mm	19°	0,2988 g	0,252	51,28	51,34	0,3416 g	52,37	1 : 1,02
Kupfer 709 „	18°	0,2307 g	0,195	59,51	21,21	0,1410 g	22,26	1 : 1,05

Bildung des Dibenzyls 1:2. Aus der Tabelle läßt sich ohne weiteres erkennen, daß das Blei und das Quecksilber allein zur Bildung von Toluol Veranlassung geben; denn die erhaltenen Zahlen sind innerhalb der Versuchsfehler genügend genau dem Verhältnis 1:1 gleichzusetzen. Bei Kupfer und Nickel überschreitet das Verhältnis den Betrag 1:1; denn es wird beim Kupfer das Verhältnis 1:1,21 und beim Nickel dasjenige 1:1,56 erreicht. Die höhere Verhältniszahl des Nickels läßt gleichzeitig erkennen, warum das Nickel scheinbar besser zur Reduktion befähigt ist als das Kupfer. Beim Platin sind die gefundenen Verhältnisse 1:1,55 und 1:2,24. Die erstere Verhältniszahl würde darauf schließen lassen, daß auch hier Dibenzylbildung stattfindet. Doch ist das unmöglich, da das Platin unter keiner Bedingung imstande ist, dem Benzylchlorid in der Weise Chlor zu entziehen, daß sich Platinchlorid bildet. Die zweite Verhältniszahl entspricht aber dem Dibenzylverhältnis 1:2 in keiner Weise. Man ist gezwungen, anzunehmen, daß durch das Platin eine katalytische Wirkung auf das Benzylchlorid erfolgt, worüber schon in der Einleitung berichtet wurde. Es erklärt sich daraus auch die Unkonstanz dieses Verhältnisses; denn die katalytische Wirkung wird von einer Reihe von Bedingungen beeinflußt, die bei diesen Reduktionsversuchen nicht so ohne weiteres festzustellen waren. Eine Isolierung des Reduktionsproduktes war wegen der geringen Reduktionszahlen des Platins leider nicht ausführbar.

Ganz merkwürdig sind die Resultate, welche mit Blei und Kupfer einerseits bei höherer Stromdichte und andererseits bei niedrigerer Benzylchloridkonzentration erhalten wurden. Bei höherer Stromdichte ergibt sich für das Blei ein Verhältnis, welches die alleinige Bildung von Toluol beweist, genau wie dies bei niedrigerer Stromdichte der Fall ist. Das Kupfer dagegen reagiert bei höherer Stromdichte noch mehr nach der Seite der Dibenzylbildung hin. Dies läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß bei höherer Stromdichte das an der Kathode gebildete Kupferchlorid sehr viel rascher wieder in schwammförmiges Kupfer übergeführt wird, welches die Reaktion mit dem Benzylchlorid in größerem

Umfange eingehen kann. Bei Verringerung der Konzentration nähert sich das Verhältnis für die Kupferkathode ganz auffällig dem Toluolverhältnis. Dies ist dadurch zu erklären, daß die chemische Wirkung des Kupfers durch die geringere Konzentration wesentlich in den Hintergrund gestellt wird, während die rein elektrolytische Reduktion keine wesentliche Veränderung erleidet. Das Blei zeigt bei niedrigerer Konzentration wieder das reine Toluolverhältnis.

Zur Isolierung der Reduktionsprodukte wurde eine Elektrolyse im offenen Gefäße durchgeführt. Die Kupferelektrode, welche ich dabei benützte, besaß eine Oberfläche von 4 qdm, und war zur Ermöglichung einer guten Flüssigkeitszirkulation mit einer Reihe von Oeffnungen versehen. Als Elektrolyt diente eine Lösung von 50 g Benzylchlorid in 600 ccm 80 prozentigen Alkohols, welche mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde. Als Stromdichte wurde 0,1 Ampère gewählt. Die Elektrolyse wurde solange fortgesetzt, bis ein Versuch in dem zu den Reduktionsmessungen verwendeten kleinen Apparate ergab, daß kein Wasserstoff mehr zur Reduktion verbraucht wurde. Die Verarbeitung der der Elektrolyse unterworfenen Lösung geschah folgendermaßen: Um den Alkohol zu entfernen, wurde die Lösung zuerst auf dem Wasserbade destilliert und dann auf freiem Feuer noch solange erhitzt, bis die übergehenden Dämpfe eine Temperatur von 100° aufwiesen. Dadurch erzielte ich eine sehr rationelle Trennung der flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen; denn auch das Toluol mußte mit dem Alkohol in das Destillat übergehen, während das Dibenzyl im Kolben zurückbleiben mußte. Das Destillat wurde mit Wasser versetzt, wodurch eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Toluol entstand. Hierauf schüttelte ich öfters mit Aether und trocknete die ätherischen Auszüge mit wasserfreiem Chlorcalcium, um sowohl das Wasser wie den in den Aether gegangenen Alkohol zu entfernen. Um den letzteren vollständig zu eliminieren, erhitzte ich die ätherische Lösung noch einige Zeit mit feingepulvertem Chlorcalcium am Rückflußkühler. Auf die völlige Entfernung des Alkohols wurde mit Jod und Kaliumkarbonat geprüft (Jodoformreaktion). Nachdem sämtlicher Alkohol

beseitigt war, wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Dabei destillierte eine ziemlich große Menge einer bei 110° siedenden Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch des Toluols sowie alle anderen Eigenschaften desselben besaß. Um für das Toluol außer dem Siedepunkt noch ein weiteres Charakteristikum zu haben, wurde dasselbe durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure nitriert. Auf Zusatz von Wasser zu der so erhaltenen völlig homogenen Flüssigkeit fiel ein gelb gefärbtes Oel aus, das schwach nach bitteren Mandeln roch und nach dem Ausäthern und Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen wurde. Beim Fraktionieren wurde das von 230° an Uebergehende gesondert aufgefangen. Dieser Anteil konnte durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden und zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aether den Schmelzpunkt 54° des p-Nitrotoluols.

Der Teil der Elektrolysenflüssigkeit, welcher nach der Beseitigung des Alkohols zurückgeblieben war, bestand aus einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, die eine Menge kleiner Oeltröpfchen enthielt. Diese wurden durch Ausschütteln mit Aether extrahiert. Durch Verdunstenlassen des Aethers wurde ein Oel gewonnen, das nach längerem Stehen zu einer braunen festen Masse erstarrte. Diese befreite ich durch Abpressen auf einem Tonteller völlig von dem noch anhaftenden Oel und kristallisierte sie wiederholt aus Aether um. Die gereinigte schön kristallisierte Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 53°. Da sich die Menge des Körpers durch die Reinigungsoperationen sehr verringert hatte, so konnte eine Analyse leider nicht ausgeführt werden. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß die Substanz Dibenzyl vorstellt, dessen Schmelzpunkt völlig übereinstimmt mit dem von mir erhaltenen.

III. Benzalchlorid.

Zur Ausführung der Reduktionsmessungen wurden 5 g Benzalchlorid in 175 ccm 80 prozentigen Alkohols gelöst und die Lösung mit 5 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Als

Kathodenmaterialien kamen Blei, Kupfer, Quecksilber und Platin zur Verwendung.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
			1. Blei.			
$10^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	3,8 V	63,7 ccm	61,7 ccm	96,9
$11^1/_4$ h	0,5 A	0,35 A	4,0 V	61 „	61 „	100
$11^1/_2$ h	0,6 A	0,42 A	4,0 V	62,6 „	57,6 „	92
$11^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	3,8 V	46,3 „	41,3 „	89,2
Unterbrechg.						
$2^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	4,0 V	61 „	55,5 „	91
$3^1/_4$ h	0,5 A	0,35 A	4,1 V	60,6 „	56,1 „	92,6
4 h	0,5 A	0,35 A	4,2 V	66,6 „	59,6 „	89,5
$4^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	3,9 V	61,4 „	43,4 „	70,7
$5^1/_4$ h	0,5 A	0,35 A	3,9 V	61,7 „	44,2 „	71,6
Unterbrechg.						
$9^1/_4$ h	0,5 A	0,35 A	4,0 V	61,4 „	49,9 „	81,3
$9^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	4,3 V	66,7 „	53,2 „	79,8
$10^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	4,5 V	66,6 „	51,6 „	77,5
11 h	0,5 A	0,35 A	4,4 V	62,3 „	41,8 „	67,1
$11^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	4,4 V	68,6 „	44,6 „	65,0
12 h	0,5 A	0,35 A	4,7 V	60,6 „	37,6 „	62,0
Unterbrechg.						
$2^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	4,8 V	64,6 „	35,6 „	55,1
3 h	0,5 A	0,35 A	4,4 V	61,4 „	29,4 „	47,9
$3^1/_2$ h	0,5 A	0.35 A	4,5 V	62,6 „	26,6 „	42,5
4 h	0,5 A	0,35 A	4,6 V	63,4 „	24,4 „	38,5
$4^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	4,5 V	70 „	21 „	30,0
5 h	0,5 A	0,35 A	4,5 V	62,6 „	19,6 „	31,3
$5^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	4,5 V	61,4 „	16,4 „	26,7
			2. Kupfer.			
$3^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	5,0 V	60,3 ccm	32,8 ccm	54,4
4 h	0,5 A	0,35 A	4,8 V	61 „	29,5 „	45,0
5 h	0,5 A	0,35 A	6,5 V	61 „	27 „	44,3
$5^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	6,7 V	61 „	26 „	42,6
$5^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	5,7 V	63,6 „	15,6 „	24,5
—	0,1 A	0,07 A	4,1 V	20.6 „	10,6 „	51,5

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
			3. Quecksilber.			
$3^1/_4$ h	0,1 A	0,35 A	3,4 V	40,6 ccm	13,1 ccm	32,3
$4^3/_4$ h	0,1 A	0,35 A	3,6 V	23,4 „	5,9 „	25,2
$5^1/_2$ h	0,1 A	0,35 A	3,6 V	14,3 „	3,3 „	23,3
—	0,1 A	0,35 A	3,8 V	18 „	3,5 „	19,4
			4. Platin.			
$4^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	4,2 V	62,6 ccm	1,6 ccm	2,6
5 h	0,5 A	0,35 A	4,2 V	40 „	2 „	5
$5^1/_2$ h	0,5 A	0,35 A	3,9 V	53,7 „	1,7 „	3,1
—	0,2 A	0,14 A	3,5 V	31 „	1,5 „	4
—	0,1 A	0,07 A	3,3 V	10 „	0,7 „	7

Beim Vergleich der verschiedenen Tabellen fällt vor allem das energische Reduktionsvermögen des Bleis in die Augen. Wie beim Benzylchlorid lassen sich unter Umständen schon bei 0,35 Ampère Stromdichte 100 Prozent Stromausbeute erreichen. Allerdings bleibt diese Stromausbeute nicht lange Zeit bestehen, indem sie bereits nach einer halben Stunde auf 90 Prozent heruntersinkt. Da mit fortschreitender Reduktion die Konzentration an Benzalchlorid stetig verringert wird, so ist diese Abnahme der Stromausbeute etwas ganz Natürliches. Um längere Zeit mit einer 100prozentigen Stromausbeute arbeiten zu können, müßte man die Konzentration immer auf der gleichen Höhe halten, d. h. ununterbrochen Benzalchlorid zusetzen oder man müßte durch fortwährende Erniedrigung der Stromdichte das Sinken der Reduktionsstärke hintanhalten. Da aber, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, während der ganzen Zeitdauer der Reduktionsmessungen ein und dieselbe Stromdichte vorhanden war, so mußte infolge der Abnahme der Benzalchloridkonzentration das Reduktionsvermögen immer geringer werden. Die Messungen der Reduktionswerte wurden nun in regelmäßigen Intervallen von je einer halben Stunde vorgenommen; die erhaltenen Prozentzahlen mußten daher ein gutes Bild von

der stetigen Abnahme der Stromausbeute geben. Nach 12stündiger Elektrolysendauer waren immer noch zirka 27 Prozent Stromausbeute zu konstatieren.

Weit hinter dem Blei erscheint das Kupfer bezüglich seiner Reduktionsfähigkeit. Bei der Stromdichte 0,35 Ampère ist die höchste Stromausbeute 54 Prozent; dieselbe bleibt aber nur kurze Zeit bestehen, um sofort auf etwa 45 Prozent zu sinken. Selbst durch Erniedrigung der Stromdichte auf 0,07 Ampère konnte die anfängliche Stromausbeute nicht überschritten werden. — An dritter Stelle steht das Quecksilber; dasselbe setzt bei 0,35 Ampère Stromdichte mit einer etwa 30prozentigen Stromausbeute ein, die nach relativ sehr kurzer Zeit bis auf 20 Prozent heruntersinkt. — Am ungünstigsten wirkt das Platin; hier konnte bei einer Stromdichte von 0,35 Ampère nur etwa 5 Prozent Reduktion erhalten werden, und selbst diese verschwindende Stromausbeute blieb nur kurze Zeit konstant. Durch Erniedrigung der Stromdichte auf 0,07 Ampère konnte noch ein Reduktionsmaximum von 7 Prozent erreicht werden. Bei Kupfer, Quecksilber und Platin wurde die Reduktionsstromdichte aus den schon beim Benzylchlorid angegebenen Gründen nicht ermittelt.

Wie beim Benzylchlorid führte ich nun wieder eine größere Anzahl von Versuchen durch, bei welchen durch Bestimmung des Verhältnisses von aufgewendetem Wasserstoff zu gebildeter Salzsäure die Art der Reaktion festgestellt wurde. Als Elektrolyt diente bei sämtlichen Bestimmungen eine Lösung von 2 g Benzalchlorid in 70 ccm 80prozentigen Alkohols, welche mit 1 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde. Die angewandte Stromstärke war in allen Fällen 0,2 Ampère; nur in einem Falle, wo ich mit höherer Stromdichte arbeitete, kam eine Stromstärke von 1,0 Ampère zur Anwendung. Die Resultate der Analysen sind in nebenstehender Tabelle niedergelegt.

Die Angaben über die Reduktionsfähigkeit der verschiedenen Kathodenmaterialien werden aufs beste bestätigt, wenn man sich aus den Zahlen für den verbrauchten und nichtverbrauchten Wasserstoff die Stromausbeute errechnet. Am

Barometer-stand	Temperatur	Kupfermenge im Voltameter	Ampère-stundenzahl	Nicht-verbrauchter Wasserstoff in ccm red.	Verbrauchter Wasserstoff in ccm red.	Silber-chlorid	Chlorwasser-stoff in ccm red.	Verhältnis von $H_2 : HCl$
				I. Blei.				
—	—	0,4892 g	0,413	0	170,76	1,3853 g	218,46	1 : 1,28
724 mm	18°	0,3832 g	0,324	8,94	125	1,1472 g	180,89	1 : 1,45
726,5 „	14,5°	0,2954 g	0,249	1,36	101,56	0,9442 g	148,91	1 : 1,47
				II. Kupfer.				
719 mm	19°	0,5633 g	0,476	35,82	160,71	1,495 g	235,76	1 : 1,47
700 „	18°	0,2891 g	0,244	20,74	79,24	1,0235 g	161,37	1 : 2,04
713 „	16°	0,4453 g	0,376	17,28 (bei höherer Stromdichte)	138,39	0,9322 g	146,98	1 : 1,06
				III. Quecksilber.				
717 mm	17°	0,2028 g	0,171	25,76	44,64	0,3381 g	53,31	1 : 1,19
716 „	19°	0,1918 g	0,162	28,07	39,06	0,3793 g	59,82	1 : 1,53
728,5 „	17°	0,1519 g	0,128	19,4	33,48	0,3541 g	55,86	1 : 1,67
				IV. Platin.				
712 mm	15,5°	0,2820 g	0,238	82	16,74	0,3395 g	53,56	1 : 3,2
717 „	15,5°	0,3400 g	0,287	86,16	32,37	0,5729 g	90,32	1 : 2,79

günstigsten wirkt wieder das Blei. Denn bei dem ersten Versuche wird, wie sich aus der Tabelle erkennen läßt, sämtlicher Wasserstoff zu Reduktionszwecken verbraucht; auch bei den beiden anderen Versuchen mit niedrigerer Ampèrestundenzahl, welche eine 93,3- und 98,7prozentige Stromausbeute liefern, tritt nur geringe Wasserstoffentwicklung ein. An zweiter Stelle steht auch hier das Kupfer; hier konnte bei beiden Bestimmungen eine Stromausbeute von sogar 80 Prozent erhalten werden. Merkwürdigerweise wurden beim Quecksilber etwa 60 Prozent des Stromes ausgenützt gegenüber 30 Prozent bei den Reduktionsversuchen, und selbst das Platin, welches wieder das geringste Reduktionsvermögen zeigte, wies eine Stromausbeute von zirka 20 Prozent auf.

In der Einleitung wurde bereits besprochen, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Benzalchlorid 3 Reaktionsmöglichkeiten vorhanden sind: 1. Die Bildung von Toluol; 2. die Bildung von Stilben; 3. die Entstehung von Dibenzyl durch teilweise Reduktion des Stilbens. Da das Stilben aber nur schwierig in Dibenzyl übergeführt werden kann, so tritt die letzte Reaktionsmöglichkeit in den Hintergrund. Nun ist das Verhältnis von H_2 : HCl für die Toluolbildung 1 : 1 und für die Stilbenbildung 1 : 2. Aus der Tabelle läßt sich ersehen, daß im Gegensatz zum Benzylchlorid das reine Toluolverhältnis fast nirgends auftritt, daß sich vielmehr bei sämtlichen Bestimmungen ein Mittelwert zwischen den beiden Grenzverhältnissen ergibt. Beim Benzalchlorid verlaufen also die rein chemischen Prozesse viel intensiver als bei dem Benzylchlorid. Diese rein chemischen Wirkungen treten um so stärker hervor, je niedriger die Ampèrestundenzahl ist, und durch fortwährende Erniedrigung dieser Größe muß man schließlich an einen Punkt gelangen, wo sich das reine Stilbenverhältnis ergibt. Bei beginnender Elektrolyse tritt also kurze Zeit die Einwirkung des Kathodenmaterials auf den Elektrolyten in den Vordergrund, und es wird vornehmlich Stilben gebildet, während später die Reduktion zu Toluol in immer stärkerem Maße erfolgt. Da das Kupfer ganz besonders leicht mit dem Benzalchlorid reagiert, so tritt die

Toluolbildung erst bei ziemlich langer Elektrolysendauer in größerem Maßstabe ein. Wie sich aus der Tabelle entnehmen läßt, konnte ich bereits bei 0,244 Ampèrestunden das reine Stilbenverhältnis erhalten, während das Blei bei etwa der gleichen Ampèrestundenzahl nur ein Verhältnis von 1:1,47 zeigte. Merkwürdigerweise ergab sich beim Kupfer bei der höheren Stromdichte von 1,0 Ampère beinahe das reine Toluolverhältnis. Beim Quecksilber traten die rein chemischen Wirkungen erst bei weit niedrigeren Ampèrestundenzahlen hervor; dieses Metall ist also am wenigsten dazu geneigt, mit dem Benzalchlorid zu reagieren. Was das Platin anbetrifft, so nimmt dasselbe wieder eine Ausnahmestellung ein; die hohen Verhältniszahlen H_2:H Cl = 1:3 lassen wie beim Benzylchlorid darauf schließen, daß während der Elektrolyse katalytische Prozesse vor sich gingen. Derartige Prozesse müßten bei dem Benzalchlorid zur Bildung von Chlorkörpern führen. Diese Vermutung erhielt dadurch eine geringe Bestätigung, daß die Flüssigkeit nach Beendigung des Versuches einen scharfen stechenden Geruch hatte, während bei Verwendung der übrigen Kathoden der Geruch des Toluols oder der süßliche Geruch des Stilbens sich bemerkbar machte. Eine Isolierung des Reduktionsproduktes war leider wie beim Benzylchlorid nicht ausführbar.

Um eine für die Untersuchung hinreichende Menge der Reduktionsprodukte zu erhalten, wurden 50 g Benzalchlorid im offenen Gefäße der Reduktion unterworfen. Als Kathode diente eine Bleielektrode von 4 qdm Oberfläche. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromdichte von 0,5 Ampère durchgeführt. Nach Beendigung des Versuches wurde wieder durch Erhitzen auf dem Wasserbade und durch Erwärmen auf 100° eine Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Produkten erreicht. Das Destillat wurde ausgeäthert und durch Erhitzen mit gepulvertem Chlorcalcium der im Aether enthaltene Alkohol entfernt. Nach dem Abdestillieren des Aethers fraktionierte ich den Rückstand und erhielt eine bei 110° siedende Flüssigkeit mit allen Eigenschaften des Toluols. Die Identifizierung führte ich wieder in der Weise durch, daß ich das Toluol durch Nitrieren in p-Nitrotoluol verwandelte.

Der so erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 54°, war demnach mit p-Nitrotoluol identisch.

Der Teil der Elektrolysenflüssigkeit, welcher nach der Beseitigung des Alkohols zurückgeblieben war, bestand aus einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, die eine Menge kleiner Oeltröpfchen enthielt. Dieselbe wurde sorgfältig ausgeäthert und die braune ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine größere Menge einer braunen festen Substanz zurück. Diese behandelte ich mit Alkohol, in welchem sich etwa vorhandenes Dibenzyl lösen mußte, während das Stilben infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol zurückbleiben mußte. Beim Behandeln mit Alkohol ging auch ein Teil des festen Körpers in Lösung. Der Rückstand wurde wiederholt aus Aether umkristallisiert und stellte so eine schneeweiße, schön kristallisierte Substanz dar. Da dieselbe genau den Schmelzpunkt 124° des Stilbens zeigte, so wurde von einer Elementaranalyse Abstand genommen, um so mehr, da auch eine Haupteigenschaft des Stilbens zutraf, nämlich die Fähigkeit, Brom zu addieren. Als ich eine Lösung des Körpers in wasserhaltigem Aether mit Brom versetzte, bildete sich sofort ein Niederschlag. Dieser Niederschlag konnte nach der Filtration durch gutes Auswaschen mit Aether in schönen seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. Dieselben schmolzen bei etwa 235°, woraus sich die Identität mit Stilbenbromid ergibt. Der Teil der festen Substanz, der sich in Alkohol gelöst hatte, wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mehrmals aus Aether umkristallisiert und zeigte den charakteristischen Schmelzpunkt 53° des Dibenzyls. Da die zur Verfügung stehende Substanzmenge äußerst geringfügig war, mußte ich mich mit der Schmelzpunktsbestimmung begnügen.

Barometer-stand	Temperatur	Kupfermenge im Voltameter	Ampère-stundenzahl	Nicht-verbrauchter Wasserstoff in ccm red.	Verbrauchter Wasserstoff in ccm red.	Chlorsilber	Chlorwasser-stoff in ccm red.	Verhältnis von $H_2 : HCl$
				I. Blei.				
700 mm	15°	0,3377 g	0,285	2,18	114,96	1,7961 g	283,18	1 : 2,46
714 „	—	0,1817 g	0,153	0	63,62	1,0707 g	168,81	1 : 2,65
720 „	17°	0,3932 g	0,332	24,97 (bei höherer Stromdichte)	112,72	2,1189 g	333,95	1 : 2,96
				II. Kupfer.				
700 mm	15°	0,3095 g	0,261	56,39	51,34	1,5509 g	244,56	1 : 4,76
714 „	16°	0,2882 g	0,243	42,6	58,04	1,1510 g	181,51	1 : 3,13
716 „	16°	0,2293 g	0,193	26,25	52,46	1,2319 g	194,22	1 : 3,7
				III. Quecksilber.				
714 mm	16°	0,2301 g	0,194	10,65	69,2	3,7271 g	587,69	1 : 8,49
711 „	15°	0,1550 g	0,131	12,42	41,29	0,8911 g	140,54	1 : 3,4
716 „	16°	0,1104 g	0,093	7,12	31,25	1,2702 g	200,30	1 : 6,41
				IV. Platin.				
714 mm	15,5°	0,3285 g	0,275	88,01	25,67	1,8390 g	290,00	1 : 11,3
716 „	16,5°	0,3155 g	0,266	91,51	17,86	2,3482 g	370,28	1 : 20,73

IV. Benzotrichlorid.

Das Benzotrichlorid ist von den drei Chloriden das reaktionsfähigste, indem es sein Chlor schon durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol verliert. Dabei wird Benzoësäure bezw. Benzoësäurester gebildet. Die Bestimmung der Reduktion mußte daher mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft sein, indem nicht nur elektrolytische Prozesse vor sich gingen, sondern auch die erwähnten rein chemischen. Ich beschreibe daher zunächst die Versuche, welche die Auffindung des Verhältnisses von verbrauchtem Wasserstoff zu gebildeter Salzsäure betreffen. Zur Ausführung dieser Versuche dienten wieder Lösungen von 2 g Benzotrichlorid in 70 ccm 80 prozentigen Alkohols, welche mit 1 g konz. Schwefelsäure versetzt wurden. Die Bestimmungen wurden auf die beim Benzylchlorid angegebene Art und Weise durchgeführt. Als Stromstärke diente bei sämtlichen Bestimmungen 0,2 Ampère; nur in einem einzigen Versuche kam eine Stromstärke von 0,5 Ampère zur Anwendung. Die Analysenresultate sind in der nebenstehenden Tabelle aufgezeichnet.

Sämtliche Zahlen überschreiten das Maximalverhältnis 1:2, welches für die Tolanbildung gelten würde. Es folgt daraus ohne weiteres, daß neben dem Prozeß der Reduktion noch die rein chemische Bildung von Salzsäure durch Einwirkung des Alkohols auf das Benzotrichlorid erfolgt. Die vier Metalle verhalten sich in diesem letzteren Punkte ganz verschieden. Beim Blei haben wir Verhältniszahlen von 1:2,5 bis 1:3, beim Kupfer sehr wechselnde Zahlen von 1:3 bis 1:5; aus den Verhältniszahlen für das Quecksilber und das Platin geht hervor, daß hier eine ganz kolossale Salzsäurebildung erfolgt. Da, wie ein besonderer Versuch zeigte, beim Stehenlassen einer Benzotrichloridlösung von derselben Zusammensetzung, wie sie zu der Elektrolyse verwendet wurde, nur eine minimale Salzsäurebildung erfolgt, so müssen die großen Quantitäten Salzsäure, welche bei der Elektrolyse auftreten, einer katalytischen Wirkung der Metalle zu verdanken sein. Die Betrachtung der Tabelle ergibt, daß diese katalytische

Wirkung vom Blei zum Platin fortlaufend zunimmt. Allerdings ergab ein besonderer Versuch, bei dem die Benzotrichloridlösung längere Zeit mit dem sonst zur Elektrolyse verwendeten Platindrahtnetz stehen gelassen wurde, nicht die großen Salzsäuremengen, wie sie bei der Elektrolyse auftraten. Ich stellte diesen Versuch in folgender Weise an: Eine Lösung von 4 g Benzotrichlorid in 140 ccm 80prozentigen Alkohols wurde genau in zwei gleiche Teile geteilt; die eine Hälfte ließ ich für sich stehen, während in die andere Hälfte das Platindrahtnetz eingesenkt wurde. Beide Lösungen blieben am gleichen Orte drei Stunden lang stehen. Nach Ablauf dieser Zeit entfernte ich das überschüssige Benzotrichlorid aus beiden Lösungen durch sorgfältiges Ausäthern. Die Chlorbestimmung wurde ausgeführt durch Titration mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung; die überschüssige Silberlösung wurde mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammonlösung zurücktitriert unter Verwendung von Eisenammoniakalaun als Indikator. Dabei ergab sich im einen Falle ein Chlorgehalt von 0,0035 g, im anderen Falle ein solcher von 0,07 g. Aus diesen beiden Versuchen geht in der Tat hervor, daß das Platin die Zersetzung des Benzotrichlorids unter Bildung von Salzsäure ganz wesentlich beschleunigt. Warum nicht ebenso große Salzsäuremengen erhalten wurden wie bei den elektrolytischen Versuchen, ist schwer zu entscheiden. Man kann aber annehmen, daß die bei der Reduktion des Benzotrichlorids gebildete Salzsäure im Verein mit der katalytischen Wirkung des Platins die Bildung von Benzoësäureester weiter beschleunigt. Auch wäre es nicht unmöglich, daß die negative Ladung des Platins seine katalytische Wirkung vergrößert. Zum mindesten ist aber mit Sicherheit bewiesen, daß das Platin die Reaktion des Benzotrichlorids mit Wasser, bezw. Alkohol außerordentlich beschleunigt. Es ist nun selbstverständlich, daß die rein chemische Reaktion des Benzotrichlorids mit Alkohol auf die Reduktion ungünstig einwirkt, indem dadurch die Konzentration des reduzierbaren Körpers sehr viel schneller abnimmt, als dies bei alleiniger Anwesenheit des Reduktionsprozesses der Fall ist. Die Stromausbeuten, welche bei dem Benzotrichlorid erhalten werden, sinken daher

mit der Zeitdauer der Elektrolyse sehr stark. Es geht dies aus folgenden Messungen hervor:

Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
			1. Blei.		
0,5 A	0,7 A	5,0 V	18,0 ccm	16,5 ccm	91,7
0,4 A	0,56 A	4,5 V	19,3 „	17,3 „	89,7
0,3 A	0,42 A	4,0 V	33,3 „	28,8 „	86,8
0,3 A	0,42 A	3,6 V	12,0 „	10,0 „	83,3
0,2 A	0,28 A	3,2 V	12,3 „	8,8 „	71,6
			2. Kupfer.		
0,5 A	0,7 A	5,0 V	42,6 ccm	30,6 ccm	71,8
0,4 A	0,56 A	4,3 V	14,6 „	10,6 „	72,6
0,3 A	0,42 A	4,0 V	12,0 „	9,0 „	75,0
0,2 A	0,28 A	3,5 V	12,0 „	10,5 „	87,5
0,15 A	0,22 A	3,4 V	12,0 „	10,5 „	87,5
0,1 A	0,14 A	3,5 V	9,4 „	8,4 „	89,4
			3. Quecksilber.		
0,5 A	2,55 A	6,5 V	26,0 ccm	21,0 ccm	80,8
0,4 A	2,04 A	5,4 V	22,0 „	15,5 „	70,5
0,3 A	1,53 A	4,9 V	20,6 „	13,6 „	66,0
0,2 A	1,02 A	4,0 V	12,0 „	6,5 „	54,2
0,1 A	0,51 A	3,7 V	12,0 „	7,0 „	58,3
			4. Platin.		
0,5 A	0,7 A	4,0 V	31,4 ccm	6,9 ccm	22,0
0,4 A	0,56 A	3,6 V	22,0 „	2,0 „	9,1
0,2 A	0,28 A	3,1 V	12,0 „	0,0 „	0,0
0,2 A	0,28 A	3,0 V	14,0 „	0,0 „	0,0

Die Lösungen, welche ich bei diesen Versuchen benützte, enthielten jedesmal 2 g Benzotrichlorid, in 70 ccm Alkohol gelöst. Bei Blei, Kupfer und Platin tauchten die Kathoden nur zur Hälfte in die Lösung ein; daher ist die Stromdichte bei 0,5 Ampère Stromstärke doppelt so groß wie bei dem gleichen Versuche mit Benzyl- bezw. Benzalchlorid. Trotz dieser sehr viel größeren Stromdichten verläuft indessen die Reduktion des Benzotrichlorids mit sehr hoher Strom-

ausbeute. Beim Blei beträgt die letztere bei einer Stromdichte von 0,7 Ampère 91,7 Prozent, beim Kupfer 71,8 Prozent, beim Quecksilber etwa 50 Prozent und beim Platin 22 Prozent. Aus der Tabelle läßt sich ohne weiteres erkennen, wie die Stromausbeuten trotz der Erniedrigung der Stromdichte abnehmen. Am stärksten zeigt sich diese Abnahme beim Platin; hier konnte nach verhältnismäßig kurzer Zeit überhaupt keine Sttomausbeute mehr konstatiert werden, d. h. es war nach kurzer Elektrolysendauer durch die eminente katalytische Wirkung des Platins sämtliches Benzotrichlorid aufgebraucht worden. Nur beim Kupfer zeigt sich das normale Verhalten, daß die Stromausbeuten bei Erniedrigung der Stromdichte ansteigen. Schließlich wurde noch ein Reduktionsversuch bei der dreifachen Benzotrichloridkonzentration durchgeführt und zwar unter Benützung einer Bleikathode. Derselbe lieferte folgende Resultate:

Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
0,5 A	0,7 A	4,1 V	18,0 ccm	18,0 ccm	100,0
0,6 A	0,84 A	4,5 V	12,0 „	12,0 „	100,0
0,7 A	0,98 A	4,7 V	14,0 „	14,0 „	100,0
0,8 A	1,12 A	4,9 V	14,3 „	14,3 „	100,0
0,9 A	1,26 A	5,0 V	16,0 „	16,0 „	100,0
1,1 A	1,54 A	5,5 V	14,0 „	13,5 „	96,4
1,2 A	1,68 A	5,5 V	16,0 „	15,0 „	93,8
1,6 A	2,24 A	6,2 V	28,6 „	26,6 „	93,0

Der Einfluß der höheren Konzentration zeigt sich darin, daß die Reduktion längere Zeit auch bei hohen Stromdichten 100 Prozent beträgt, und selbst bei einer Stromdichte von 2,24 Ampère konnte nach ziemlich langer Elektrolysendauer noch eine 93 prozentige Stromausbeute erhalten werden.

Zur Isolierung der Reduktionsprodukte wurde eine Elektrolyse in größerem Maßstabe ausgeführt. Als Elektrolyt diente eine Lösung von 50 g Benzotrichlorid in 600 ccm 80 prozentigen Alkohols, die, um Stromleitung zu ermöglichen, mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde. Der Reduktions-

versuch wurde im offenen Gefäße durchgeführt unter Benützung einer Bleikathode von 4 qdm Oberfläche; um eine zu starke Erwärmung der Flüssigkeit und damit eine Verflüchtigung der Reduktionsprodukte zu verhüten, stellte ich das Elektrolysengefäß in fließendes Wasser. Diejenige Stromstärke, bei der gerade noch sämtlicher Wasserstoff verbraucht wurde, war 6 Ampère, und bei dieser Stromstärke wurde der Versuch solange fortgesetzt, bis in dem kleinen Reduktionsapparate keine Stromausbeute mehr konstatiert werden konnte. Während der Elektrolyse färbte sich die Flüssigkeit gelb, es schieden sich Oeltropfen ab, und nach beendigtem Versuche war der Boden des Gefäßes mit einer großen Menge eines schweren braunen Oeles bedeckt. Die Verarbeitung erfolgte wieder in der Weise, daß zunächst der Alkohol möglichst vollständig entfernt wurde, um so eine Trennung der flüchtigen Reduktionsprodukte von den nichtflüchtigen zu erreichen. Hierauf ätherte ich das erhaltene Destillat sorgfältig aus und trocknete die ätherischen Auszüge gut mit wasserfreiem Chlorcalcium. Wie schon früher erwähnt, muß sich bei der Elektrolyse des Benzotrichlorids neben dem eigentlichen Reduktionsprozeß noch ein rein chemischer Vorgang abspielen, der zur Bildung von Benzoësäureäthylester führt. Da dieser Ester teilweise mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so muß er sich, falls er überhaupt gebildet worden ist, sowohl in dem Destillationsrückstand als in dem alkoholischen Destillat bezw. der daraus erhaltenen ätherischen Lösung vorfinden. Um die Gegenwart des Esters in der ätherischen Lösung zu beweisen, kochte ich eine kleine Probe längere Zeit mit Kaliumhydroxyd, filtrierte von dem ausgeschiedenen Calciumhydroxyd ab (herrührend von dem zur Trocknung verwendeten Calciumchlorid, das sich teilweise in Alkohol gelöst hatte) und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand mußte, falls Benzoësäureester gebildet worden war, das Kaliumsalz der Benzoësäure enthalten. Er wurde daher in wenig Wasser gelöst; die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und gut ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine geringe Menge einer weißen Substanz zurück, aus der durch Sublimation die Benzoësäure in Form

der charakteristisch riechenden Nädelchen wirklich gewonnen werden konnte. In der ätherischen Lösung war also tatsächlich die Benzoësäure in Form ihres Esters vorhanden. Um diesen Körper, der die weitere Verarbeitung erschweren mußte, zu entfernen, wurde die gesamte ätherische Lösung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit Kaliumhydroxyd gekocht. Nach beendigter Verseifung trennte ich die ätherische Lösung von der darunter befindlichen alkalischen Flüssigkeit, trocknete sie sorgfältig mit wasserfreiem Chlorcalcium und erhitzte sie zur völligen Entfernung des Alkohols noch längere Zeit mit feingepulvertem Chlorcalcium am Rückflußkühler. Die Fraktionierung der so gereinigten Lösung lieferte eine größere Menge einer bei 110° siedenden Flüssigkeit, welche den Geruch, das Lichtbrechungsvermögen und alle sonstigen Eigenschaften des Toluols besaß. Die Identifizierung des Reduktionsproduktes erfolgte durch die Ueberführung in Benzoësäure mittels Kaliumpermanganat. Der Oxydationsversuch wurde mit 3 g Toluol ausgeführt. Diese Toluolmenge wurde mit 10 g Kaliumpermanganat, die in 1 l Wasser gelöst waren, so lange erhitzt, bis sämtliche Oeltröpfchen von der Flüssigkeitsoberfläche verschwunden waren. Nach beendigter Einwirkung filtrierte ich von dem gebildeten Braunstein ab und versetzte das Filtrat tropfenweise mit Wasserstoffsuperoxyd, bis Entfärbung eingetreten war. Nach abermaliger Filtration wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Die abgeschiedene Benzoësäure wurde an der Saugpumpe filtriert, mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und vorsichtig sublimiert. Eine von dem reinen Präparate ausgeführte Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,1940 g Substanz gaben 0,1333 g Kohlenstoff und
0,0101 g Wasserstoff.

Daraus berechnet sich ein Kohlenstoffgehalt von 68,72 Prozent und ein Wasserstoffgehalt von 5,19 Prozent, während die Benzoësäure theoretisch 68,85 Prozent Kohlenstoff und 4,92 Prozent Wasserstoff enthält.

Der Rückstand, der nach der Entfernung des Alkohols aus der Elektrolysenflüssigkeit zurückgeblieben war, bestand größtenteils aus einem dunkelbraunen Oel. Dasselbe wurde in Aether gelöst und die braune ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. In der ätherischen Lösung wurde zunächst auf die bereits angegebene Art und Weise das Vorhandensein von Benzoësäureester festgestellt. Nun sind sämtliche Körper, die bei der Reduktion des Benzotrichlorids entstehen können, feste Substanzen mit Ausnahme des Toluols und des öligen Chlorstilbens. Ich vermutete daher, daß das bei der Elektrolyse gebildete dunkelbraune Oel mit Chlorstilben identisch sei. Da dieser Körper durch Salzsäureabspaltung glatt in Tolan übergeführt werden kann, so erhitzte ich die Hälfte der ätherischen Lösung längere Zeit mit alkoholischem Kali. Durch die Verwendung des alkoholischen Kalis konnte einerseits die Verseifung des Benzoësäureesters und andererseits die gewünschte Salzsäureabspaltung erreicht werden. Nach beendigtem Erhitzen wurde nochmals mit Aether gut durchgeschüttelt und die ätherische Lösung von der darunter befindlichen alkalischen Flüssigkeit getrennt. Die alkalische Flüssigkeit gab eine nicht bedeutende Chlorreaktion; es kann also Chlorstilben eventuell in kleinen Mengen vorhanden gewesen sein. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkelgelbes Oel, das auf Zusatz von Alkohol teilweise verharzte und teilweise in Lösung ging. Die alkoholische Lösung wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und das zurückbleibende Oel der Kristallisation überlassen. Längere Zeit konnte ich nicht die geringste Kristallbildung beobachten; erst nach und nach erstarrte die ganze Oelmasse zu einem dicken Kristallbrei, der durch Absaugen von dem anhaftenden Oel befreit wurde. Eine Reinigung der so gewonnenen Substanz durch einfaches Umkristallisieren war leider nicht ausführbar, da die Kristalle stets von dem hartnäckig anhaftenden Oel durchdrungen waren. Ich machte daher den Versuch, die Substanz durch Bromierung in ein reines Produkt überzuführen. Zu diesem Zweck löste ich eine geringe Menge des Körpers in wasserhaltigem Aether und trug in die auf 0^0 abgekühlte Lösung

tropfenweise Brom ein, wobei sich sofort ein Niederschlag bildete. Dieser wurde an der Saugpumpe filtriert, mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heißem Weingeist umkristallisiert. Das so gereinigte Produkt war ein schöner weißer, aus glänzenden Kristallschuppen bestehender Körper, der einen Schmelzpunkt von 206° zeigte. Zur endgiltigen Identifizierung des Bromids wurde von demselben eine Brombestimmung im Schießrohr ausgeführt. Dabei lieferten 0,1532 g Substanz 0,0716 g Brom; daraus berechnet sich ein Bromgehalt von 46,8 Prozent. Der Schmelzpunkt und der Bromgehalt charakterisierten die Substanz als Tolanbromid (Theoretischer Bromgehalt: 47,3 Prozent); der nichtbromierte Körper war mithin Tolan.

Ich suchte schließlich noch das Chlorstilben nachzuweisen, dadurch, daß ich die zweite Hälfte meiner ursprünglichen ätherischen Lösung mit Natriumamalgam reduzierte. Unter dieser Bedingung muß das Chlorstilben in Stilben übergeführt werden. Nach dem Erhitzen mit Natriumamalgam trennte ich die Flüssigkeit von dem gebildeten Quecksilber und überließ die ätherische Lösung der Verdunstung. Dabei hinterblieb ein gelbes Oel, das allmählich kristallisierte. Auch hier konnte durch einfaches Umkristallisieren keine vollständige Trennung der Substanz von dem anhaftenden Oel erreicht werden. Ich führte daher wieder eine Bromierung des Körpers aus; dieselbe lieferte mir die gleiche, bei 206° schmelzende Substanz, die ich bereits oben beschrieben habe. Ob also wirklich Chlorstilben bei der Elektrolyse gebildet wurde, ließ sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Auch das neben dem Tolan vorhandene Oel konnte nicht näher untersucht werden.

V. p-Bromtoluol und p-Brombenzylbromid.

Zuerst hatte ich die Absicht, das Benzylbromid auf seine Reduktionsfähigkeit zu untersuchen. Diesen Körper suchte ich in der Weise darzustellen, daß ich Brom im Sonnenlichte auf Toluol einwirken ließ. Leider erhielt ich aber bei dieser

Darstellung keine Spur von Benzylbromid, sondern ein Gemisch von o- und p-Bromtoluol. Für die Entstehung des Gemisches sprach schon im vorhinein der Umstand, daß die Flüssigkeit mit Silbernitrat selbst beim Kochen nur eine schwache Ausscheidung lieferte. Den Beweis für das Nichtvorhandensein von Benzylbromid lieferte ich dadurch, daß ich eine kleine Probe der Flüssigkeit längere Zeit mit feuchtem Silberoxyd erhitzte. Nach dem Abfiltrieren wurde auf die Anwesenheit von Benzylalkohol geprüft durch Oxydation mit einigen Tropfen Salpetersäure; dabei trat der charakteristische Bittermandelölgeruch nicht auf.

Zunächst wurde das Gemisch von o- und p-Bromtoluol im Reduktionsapparate untersucht, und zwar dienten als Kathodenmaterialien Platin und Quecksilber. Dabei stellte sich heraus, daß das Gemisch für reduzierende Einflüsse vollkommen unzugänglich war. Nachdem dies festgestellt worden war, führte ich das Gemisch von o- und p-Bromtoluol durch weitere Bromierung in p-Brombenzylbromid über.[3]) Die Elektrolyse wurde ausgeführt mit 10 g dieses Körpers in alkoholisch bromwasserstoffsaurer Lösung, und zwar unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Der Versuch wurde mit einer Stromstärke von 0,2 Ampère begonnen. Die Reduktion war im Großen und Ganzen eine ausgezeichnete.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
$2^3/_4$ h	0,2 A	1,02 A	30,6 ccm	18,6 ccm	60,8
5 h	0,2 A	1,02 A	36,6 „	16,6 „	45,4
Unterbrechg.					
9 h	0,2 A	1,02 A	46,0 „	34,0 „	73,9

Die Elektrolyse wurde nun mit einer Stromstärke von 0,1 Ampère weitergeführt.

[3]) B 9_1, S. 931.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
10 h	0,1 A	0,51 A	24,0 ccm	10,0 ccm	41,7
12 h	0,1 A	0,51 A	32,6 „	13,6 „	41,7
2½ h	0,1 A	0,51 A	30,6 „	9,6 „	31,4
3 h	0,1 A	0,51 A	9,4 „	2,4 „	25,5
—	0,1 A	0,51 A	57,4 „	10,4 „	18,1

Nach beendigter Elektrolyse wurde die Flüssigkeit von Alkohol befreit (siehe Benzylchlorid). Das erhaltene Destillat gab mit Wasser eine milchige Trübung; dieselbe wurde durch sorgfältiges Ausäthern entfernt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Die Fraktionierung der getrockneten Lösung lieferte eine größere Menge einer bei 184° siedenden Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des p-Bromtoluols besaß. Zur Identifizierung diente die Eigenschaft des p-Bromtoluols, durch Behandlung mit metallischem Natrium in p-Ditolyl überzugehen.[4]) Ich löste daher die Flüssigkeit in wasserfreiem Aether und versetzte sie mit der erforderlichen Menge Natrium. Die erhaltene Masse wurde mit Aether erschöpft, der Aether abdestilliert, der sirupdicke Rückstand in wenig Aether gelöst, mit viel Alkohol versetzt und die Mischung bis zum Verdunsten des Aethers hingestellt. Dabei schied sich eine große Menge eines festen gelben Körpers ab. Das Filtrat wurde von Alkohol befreit und der ölige Rückstand der Destillation unterworfen. Dabei ging ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Die Kristalle wurden durch Abpressen auf einem Tonteller von Oel befreit und wiederholt aus Aether umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 120°, simmte also gut mit demjenigen des p-Ditolyls (121°) überein. — Aus dem Rückstand, der nach der Entfernung des Alkohols zurückgeblieben war, konnte durch Ausäthern und Fraktionieren keine weitere Verbindung isoliert werden.

[4]) B. 4, 396.

VI. Jodbenzol und p-Jodnitrobenzol.

Das Ausgangsmaterial für diese Versuche, das Jodbenzol, stellte ich mir selbst her. Zuerst bediente ich mich der Schwalbeschen Methode,[5]) nach welcher es aus Benzol und Jod bei Gegenwart von Eisenchlorid als Jodüberträger dargestellt wird. Das Eisenchlorid wurde in der Weise erhalten, daß ich über 20 g schmiedeeiserne Nägel, die sich, in mehreren Porzellanschiffchen verteilt, in einem schwer schmelzbaren Rohr befanden, solange Chlor leitete, bis die Schiffchen völlig blank waren. Die Jodierung geschah in folgender Weise: 30 g Benzol, 100 g Jod und 21 g Eisenchlorid wurden in eine Einschmelzröhre gefüllt und die Mischung im Wasserbade erhitzt. Das Erhitzen ging in Etappen vor sich, indem zuerst einige Stunden auf 50°, dann auf 75° und zuletzt auf 100° erhitzt wurde. Trotz längeren Erhitzens auf 100° war indessen die Reaktion eine unvollständige, da sich der größte Teil des Jods an der Umsetzung überhaupt nicht beteiligte. Ein zweiter Versuch wurde mit geringeren Mengen ausgeführt. Dabei wurden 10 g Benzol angewendet. Die Jodmenge, welche ich zufügte, betrug bei diesem Versuche nur 27 g anstatt 32,5 g, da sich nach der Reaktionsgleichung für die Bildung des Jodbenzols nur $^5/_6$ der angewandten Jodmenge an der Umsetzung beteiligen. Außerdem wurden 7 g Eisenchlorid zugesetzt. Aber auch dieser Versuch ergab ein ähnliches ungünstiges Resultat. Bei dem dritten und letzten Versuche, den ich in sehr sorgfältiger Weise vorbereitete, benützte ich Eisenchlorid neuer Darstellung. Die 27 g Jod wurden mit dem Doppelten der berechneten Eisenchloridmenge, also 14 g, innig gemischt, die Mischung in die Einschmelzröhre gebracht, und die doppelte Benzolmenge, also 20 g, durch eine Kapillare zugegeben. Nach dem Zuschmelzen des Rohres fand eine äußerst kräftige Salzsäureentwicklung statt, sodaß ich die Reaktion einige Zeit in der Kälte vor sich gehen ließ. Nach dem Abblasen der gebildeten Salzsäure durch Oeffnen der Röhre und stufenweisem Erhitzen bis auf die Temperatur des kochenden Wassers trat aber keine Salzsäureentwicklung

5) A. 231, 195.

mehr auf, und das Jod war fast unverändert im Rohr zurückgeblieben. Das Reaktionsgemisch bildete einen kompakten Block, der sich mit dem Benzol auf keine Weise vermischen ließ. Nachdem diese Methode sich also als vollkommen unbrauchbar für die Darstellung von Jodbenzol erwiesen hatte, ging ich zu der von Gattermann beschriebenen Methode[6]) über, nach der das Jodbenzol aus dem Anilin gewonnen wird. Dabei wird das Anilin zunächst diazotiert; die entstandene Diazoverbindung wird dann mit Jodkalium und Kupferpulver in Jodbenzol übergeführt. Bei der Darstellung nach dieser Methode erhielt ich eine gute Ausbeute; die Menge des gebildeten Jodkörpers betrug nämlich zirka 70 Prozent des angewandten Anilins.

Ich führte nun mit dem Jodbenzol eine Reihe von Reduktionsmessungen durch, und zwar unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Mit der Stromstärke 0,5 Ampère bei Beginn des Versuches konnte ich keine Spur einer Reduktion feststellen; aber auch die Erniedrigung der Stromstärke bis auf 0,1 Ampère traten im Reduktionsapparate und im Knallgasvoltameter genau die gleichen Wasserstoffmengen auf. Das Jodatom konnte also durch elektrolytisch erzeugten Wasserstoff nicht eliminiert werden.

Nachdem diese Messungen ausgeführt waren, stellte ich aus dem Jodbenzol durch Nitrieren mit reiner Salpetersäure p-Jodnitrobenzol dar.[7]) Zur Elektrolyse des Nitrokörpers wurden 10 g Substanz verwendet, die in 175 ccm heißen 80prozentigen Alkohols gelöst wurden (wegen der Schwerlöslichkeit des p-Jodnitrobenzols in kaltem Alkohol). Um den Körper dauernd in Lösung zu erhalten, wurde das Elektrolysengefäß in warmes Wasser gestellt, dessen Temperatur, wenigstens während der Reduktionsmessungen, immer annähernd auf der gleichen Höhe gehalten wurde. Um die Flüssigkeit leitend zu machen, gab ich ihr einen Zusatz von 5 g konzentrierter Schwefelsäure. Als Kathodenmaterial diente wieder Quecksilber.

---

[6]) B. 231, 1890.

[7]) J. 1875, 320.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
8¼ h	0,4 A	2,6 A	8,0 V	60,6 ccm	15,6 ccm	25,7
10½ h	0,45 A	2,3 A	8,0 V	64,0 „	17,0 „	26,6
11¼ h	0,48 A	2,5 A	8,0 V	60,3 „	55,3 „	91,7
11½ h	0,4 A	2,1 A	8,4 V	36,3 „	27,3 „	75,2
						Unterbrechung
2½ h	0,4 A	2,1 A	8,4 V	62,6 „	33,6 „	53,7
3½ h	0,5 A	2,6 A	9,4 V	59,7 „	24,7 „	41,3
4¼ h	0.5 A	2,6 A	9,6 V	62,0 „	13,0 „	21,0

Nachdem diese Messungen ausgeführt worden waren, elektrolysierte ich noch so lange, bis sämtliches Jodnitrobenzol reduziert worden war, und untersuchte den Elektrolyten in folgender Weise: Ich verdünnte zuerst stark mit Wasser; da hierbei eine Ausscheidung nicht eintrat, so war tatsächlich sämtliches Jodnitrobenzol verschwunden. Ich prüfte nun, ob sich bei der Reduktion auch das im Kerne sitzende Jod beteiligt hatte. Eine kleine Probe der Flüssigkeit versetzte ich deshalb mit Chlorwasser und schüttelte die Lösung mit Schwefelkohlenstoff aus. Da sich letzterer schön violett färbte, so war damit der Beweis geliefert, daß das Jodatom während des Reduktionsprozesses abgespalten worden war. Das p-Jodnitrobenzol mußte demnach unter Jodabspaltung zu Anilin reduziert worden sein. Dies ist insofern interessant, als bei der rein chemischen Reduktion des Nitrokörpers nur Jodanilin gebildet wird. Um das Anilin nachzuweisen, wurde die Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt und mit Aether extrahiert; die ätherische Lösunng wurde gut getrocknet und fraktioniert, wobei das Anilin als eine gelbliche, bei 184° siedende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch überdestillierte. Zur weiteren Identifizierung löste ich eine geringe Menge des Körpers in Wasser und versetzte mit einigen Tropfen Chlorkalklösung; dabei erhielt ich die violette, für das Anilin charakteristische Färbung. Schließlich machte ich noch den Versuch, das Anilin in Diphenylthioharnstoff umzuwandeln. Zu diesem Zweck wurde

die Gesamtmenge des Anilins mit Alkohol, Kaliumhydroxyd und überschüssigem Schwefelkohlenstoff 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei entwich Schwefelwasserstoff, der am Geruch und an der Schwärzung von Bleipapier erkannt werden konnte. Nach beendigtem Erhitzen goß ich das Reaktionsgemisch in salzsäurehaltiges Wasser und kochte den Alkohol weg. Es hinterblieb eine Substanz, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol in schönen Kristallblättchen erkalten werden konnte. Der Schmelzpunkt wurde zu 154° ermittelt; da derselbe gut mit demjenigen des Sulfocarbanilids (153°) übereinstimmt, so war die Identität der Substanz mit diesem Körper erwiesen.

VII. p-Dichlornitrobenzol.

Das p-Dichlornitrobenzol wurde hergestellt durch Nitrieren von p-Dichlorbenzol. Die Elektrolyse führte ich aus mit 10 g Substanz in alkoholisch salzsaurer Lösung, und zwar unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Da die zu reduzierende Substanz in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich war, so wurde die Lösung in der Wärme ausgeführt. Auch wurde das Elektrolysengefäß während der ganzen Dauer des Reduktionsprozesses in warmes Wasser gestellt, dessen Temperatur ich immer auf einer bestimmten Höhe hielt.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
9¾ h	0,53 A	2,7 A	7,2 V	40,6 ccm	38,6 ccm	95,1
10¾ h	0,56 A	2,85 A	6,1 V	40,6 „	38,6 „	95,1
Unterbrechg.						
2¾ h	0,58 A	2,96 A	6,0 V	52,0 „	48,0 „	92,3
4½ h	0,57 A	2,90 A	6,2 V	57,3 „	49,3 „	86,1
5¼ h	0,56 A	2,85 A	6,0 V	54,0 „	43,0 „	79,6
Unterbrechg.						
11 h	0,56 A	2,85 A	8,5 V	40,6 „	24,6 „	60,6
2½ h	0,51 A	2,6 A	7,5 V	40,6 „	17,6 „	43,4
4¾ h	0,53 A	2,7 A	7,2 V	40,0 „	12,0 „	30,0
—	0,53 A	2,7 A	7,2 V	52,6 „	7,6 „	14,5

Die Reduktion war wegen der Anwesenheit der Nitrogruppe eine ausgezeichnete; längere Zeit konnte mit einer Stromausbeute von fast 100 Prozent gearbeitet werden. Nachdem diese Messungen ausgeführt worden waren, wurde die Elektrolyse noch so lange fortgesetzt, bis sämtliches Dichlornitrobenzol reduziert worden war. Während der Elektrolyse färbte sich die anfangs farblose Flüssigkeit gelb und es schied sich allmählich ein fester Körper auf dem Boden des Gefäßes ab. Da die Fortsetzung der Elektrolyse durch die Anwesenheit des festen Körpers erschwert wurde, so wurde dieselbe zum Zwecke der Filtration unterbrochen. Der auf dem Filter zurückbleibende feste Körper wurde durch Abpressen auf einem Tonteller von Wasser befreit und stellte so eine braune kristallinische Substanz vor, deren Schmelzpunkt zu etwa 140° ermittelt wurde. Nach der Filtration wurde die Elektrolyse fortgesetzt; nach einiger Zeit schied sich abermals eine größere Menge des erwähnten braunen Körpers ab, welche wieder durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt wurde. Am Schluß des Reduktionsprozesses trat eine fast völlige Entfärbung des Elektrolyten ein. Ich verarbeitete nun die Flüssigkeit in der Weise, daß ich sie zunächst von Alkohol befreite. Dabei schied sich eine große Menge eines festen braunen Körpers ab, welche durch Abpressen auf einem Tonteller entwässert wurde. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei etwa 160°. Eine kleine Probe der Substanz, mit Wasser gekocht, rötete blaues Lackmuspapier. In dem Körper lag also ein salzsaures Salz vor, das beim Behandeln mit Wasser in seine Komponenten zerlegt wurde. Um die Salzsäure vollständig zu entfernen, wurde die Gesamtmenge der Substanz mit Kalilauge geschüttelt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Aus diesem Lösungsmittel kristallisierte der fragliche Körper in schönen kleinen säulenförmigen Kristallen. Zur Reinigung wurden diese Kristalle in Alkohol gelöst, worin sie sehr leicht löslich waren, und die Lösung mit Tierkohle zur Entfärbung gekocht. Aus Alkohol kristallisierte dann das Reduktionsprodukt in sehr langen, spießförmigen, beinahe farblosen Kristallen, welche den Schmelzpunkt 50° zeigten. Dieser

Schmelzpunkt brachte mich sofort auf die Vermutung, daß das p-Dichlornitrobenzol einfach zu p-Dichloranilin reduziert worden war, sodaß die beiden im Kern befindlichen Chloratome sich nicht an der Reduktion beteiligt hatten. Um das Reduktionsprodukt zu identifizieren, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Zur Beseitigung des Chlors diente dabei eine Silberspirale, welche im Verbrennungsrohr vorgelegt wurde. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen: 0,248 g Substanz gaben 0,0077 g Wasser und 0,3993 g Kohlendioxyd. Daraus berechnet sich ein Wasserstoffgehalt von 3,1 Prozent und ein Kohlenstoffgehalt von 43,9 Prozent, während das Dichloranilin theoretisch 3,09 Prozent Wasserstoff und 44,4 Prozent Kohlenstoff enthält.

Das Zwischenprodukt, welches sich während der Elektrolyse gebildet hatte, wurde zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, worauf der Stickstoffgehalt des Körpers ermittelt wurde. Dabei lieferten 0,1603 g Substanz 0,0136 g Stickstoff = 8,5 Prozent Stickstoff. Da sich dieser Stickstoffgehalt demjenigen des Tetrachlorazoxybenzols sehr näherte (8,33 Prozent), da ferner die Schmelzpunkte ziemlich genau übereinstimmten (140°), so ist zweifellos das Zwischenprodukt mit dem oben erwähnten Körper identisch. — Die gleichen Resultate erhielt ich auch bei dem folgenden Versuch, bei welchem ich den Azoxykörper nicht aus der Lösung entfernte, sondern ihn durch kräftiges Rühren darin verteilt hielt. Die Elektrolyse wurde mit 30 g Substanz im offenen Gefäße durchgeführt. Die Konzentrationsverhältnisse waren die gleichen wie bei der ersten Elektrolyse; nur benützte ich wegen der größeren Kathodenoberfläche die dreifache Stromstärke, also 1,5 Ampère. Um das Auftreten zu hoher Temperaturen während des Reduktionsprozesses hintanzuhalten, wurde das Elektrolysengefäß in kaltes Wasser gestellt. Die Verarbeitung erfolgte auf die geschilderte Art und Weise. Das Amin wurde zur Reinigung wiederholt aus Benzin umkristallisiert und zeigte wieder den Schmelzpunkt 50°. Das aus Alkohol umkristallisierte Zwischenprodukt besaß die Eigenschaften des Tetrachlorazoxybenzols.

VIII. Picrylchlorid.

Dieser Körper, das Chlorid des Trinitrophenols, wurde aus Pikrinsäure durch Chlorierung mittels Phosphorpentachlorid dargestellt.[8]) Durch wiederholte Kristallisation aus Alkohol und Ligroin konnte die Substanz in schönen hellgelben Nadeln erhalten werden.

Zur Ausführung der Reduktionsmessungen wurden jedesmal 2 g Picrychlorid verwendet, die in heißem 80prozentigem Alkohol (wegen der Schwerlöslichkeit des Picrylchlorids in kaltem Alkohol) gelöst wurden. Um den Körper dauernd in Lösung zu erhalten, wurde das Elektrolysengefäß während der Messungen in warmes Wasser gestellt, dessen Temperatur immer annähernd auf der gleichen Höhe gehalten wurde. Um die Flüssigkeit leitend zu machen, gab ich derselben einen Zusatz von 1 g konzentrierter Schwefelsäure. Die Reduktionsmessungen wurden mit verschiedenen Kathodenmaterialien durchgeführt.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
			1. Platin.			
2¾ h	0,5 A	0,35 A	2,3 V	61,4 ccm	59,9 ccm	97,6
3¾ h	0,5 A	0,35 A	2,3 V	60,3 „	60,3 „	100,0
4¾ h	0,6 A	0,42 A	2,9 V	59,6 „	51,1 „	85,7
5 h	0,5 A	0,35 A	2,3 V	66,7 „	40,7 „	61,0
5½ h	0,5 A	0,35 A	2,9 V	65,4 „	30,4 „	46,5
5¾ h	0,5 A	0,35 A	2,9 V	65,4 „	23,4 „	35,8
			Reduktionsstromdichte: 0,35 A.			
			2. Quecksilber.			
4¼ h	1,0 A	5,1 A	7,0 V	59,4 ccm	27,4 ccm	46,1
5¼ h	0,5 A	2,55 A	5,2 V	43,0 „	27,0 „	62,8
5½ h	0,3 A	1,53 A	4,0 V	41,4 „	24,4 „	59,0
6 h	0,2 A	1,02 A	3,5 V	22,0 „	14,0 „	63,6
—	0,1 A	0,51 A	2,8 V	20,0 „	12,5 „	62,5

[8]) Journal für praktische Chemie Bd. I, S. 150—153.

Zeit	Stromstärke	Stromdichte	Spannung	Wasserstoff im Knallgasvoltameter	Verbrauchter Wasserstoff	Prozente Stromausbeute
			3. Blei.			
$5^1/_4$ h	0,5 A	0,35 A	2,3 V	20,6 ccm	20,6 ccm	100,0
—	1,0 A	0,7 A	4,1 V	26,0 „	26,0 „	100,0
—	1,1 A	0,77 A	—	20,0 „	18,0 „	90,0
—	1,0 A	0,7 A	4,0 V	60,3 „	51,3 „	85,1
11 h	1,0 A	0,7 A	4,1 V	60,0 „	49,0 „	81,7
$11^1/_2$ h	1,0 A	0,7 A	4,1 V	60,0 „	49,0 „	81,7
$11^3/_4$ h	1,0 A	0,7 A	4,2 V	60,6 „	44,1 „	72,8
			Reduktionsstromdichte: 0,7 A.			
			4. Kupfer.			
$4^3/_4$ h	0,5 A	0,35 A	3,2 V	40,0 ccm	40,0 ccm	100,0
5 h	1,0 A	0,7 A	4,2 V	49,4 „	49,4 „	100,0
$5^1/_4$ h	1,25 A	0,88 A	4,5 V	41,4 „	41,4 „	100,0
$5^1/_2$ h	1,5 A	1,05 A	4,8 V	46,6 „	46,6 „	100,0
$5^3/_4$ h	1,6 A	1,12 A	5,0 V	46,6 „	46,6 „	100,0
6 h	1,7 A	1,19 A	5,2 V	—	—	98,0
Unterbrechg.						
$9^3/_4$ h	1,6 A	1,12 A	5,2 V	63,4 „	59,4 „	93,7
$10^1/_4$ h	1,6 A	1,12 A	4,7 V	60,3 „	57,3 „	95,0
$10^3/_4$ h	1,6 A	1,12 A	4,7 V	62,6 „	58,6 „	93,6
$11^1/_2$ h	1,6 A	1,12 A	4,9 V	60,0 „	50,0 „	83,3
12 h	1,6 A	1,12 A	4,7 V	66,0 „	48,0 „	72,7
$2^1/_2$ h	1,6 A	1,12 A	4,5 V	66,7 „	47,2 „	70,8
$3^1/_2$ h	1,6 A	1,12 A	5,3 V	62,0 „	25,0 „	40,3
$4^1/_2$ h	1,6 A	1,12 A	5,5 V	59,4 „	15,9 „	26,8
—	1,6 A	1,12 A	5,5 V	61,4 „	6,9 „	11,2
Unterbrechg.						
10 h	1,6 A	1,12 A	5,1 V	65,4 „	6,4 „	9,8
$11^1/_4$ h	1,6 A	1,12 A	5,2 V	61,4 „	3,4 „	5,5
12 h	1,6 A	1,12 A	5,0 V	61,4 „	3,4 „	5,5
—	1,6 A	1,12 A	5,3 V	67,4 „	2,9 „	4,3
			Reduktionsstromdichte: 1,12 A.			

Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis keine Stromausbeute mehr zu konstatieren war.

Die Reduktionswirkungen waren also bei sämtlichen Metallen ganz ausgezeichnete, was bei der Gegenwart von 3 Nitrogruppen auch ganz natürlich ist. Den ersten Platz nimmt das Kupfer ein; hier konnte ich bei der hohen Stromdichte von 1,12 Ampère längere Zeit mit einer 100prozentigen Stromausbeute arbeiten. Die obigen Messungen, welche zuerst in $^1/_4$stündigen, dann in $^1/_2$stündigen und zuletzt in 1stündigen Intervallen vorgenommen wurden, geben ein gutes Bild von dem Verlaufe der Reduktion. An zweiter Stelle steht das Blei, welches früher immer durch das energischste Reduktionsvermögen ausgezeichnet war. Auch hier konnte ich bei der hohen Stromdichte von 0,7 Ampère kurze Zeit keine Wasserstoffentwicklung beobachten; die Reduktionswerte sanken aber relativ schnell auf niedrigere Beträge herunter. Am ungünstigsten wirkten Platin und Quecksilber; aber auch bei diesen Metallen konnte ich unter Verwendung der entsprechenden Stromdichte quantitativen Verbrauch des Wasserstoffes erhalten.

Zur Isolierung der Reduktionsprodukte wurde eine Elektrolyse im geschlossenen Gefäße durchgeführt, und zwar mit 10 g Picrylchlorid in alkoholisch salzsaurer Lösung. Als Kathodenmaterial diente Kupfer. Im Verlaufe des Reduktionsprozesses nahm die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe an. Während der Elektrolyse konnte ich durch Versetzen einer kleinen Probe mit Wasser noch eine Fällung hervorrufen. Nach Beendigung des Versuches erzeugte Wasser keine Spur eines Niederschlages; es war also sämtliche Substanz zersetzt worden. Mit der Elektrolysenflüssigkeit wurden nun einige Vorversuche angestellt, welche Folgendes ergaben: Mit Pikrinsäure im Ueberschuß entstand ein Niederschlag. Beim Versetzen einer Probe mit Goldchlorid färbte sich die Flüssigkeit dunkel; durch Erhitzen bildete sich ein schöner Goldspiegel, bis schließlich das Gold in Form eines braunen, im durchfallenden Lichte grünen Pulvers ausfiel. Schließlich wurde noch eine kleine Flüssigkeitsprobe mit Chromsäure behandelt, wobei unter Stickstoffentwicklung Oxydation stattfand. Alle diese Vorversuche wiesen darauf hin, daß bei der Reduktion des Picrylchlorids ein Amidokörper gebildet

worden war. Um zu prüfen, ob das Chlor bei der Reduktion eliminiert worden war, benützte ich die unter Verwendung der Kupferkathode erhaltene, völlig reduzierte Lösung, in welcher also kein Picrylchlorid mehr vorhanden war. Eine Probe dieser Lösung lieferte mit Silbernitrat den bekannten käsigen Chlorsilberniederschlag; das Chlor war also während des Reduktionsprozesses in der Tat abgespalten worden. Nach diesen Vorversuchen wurde die Hauptmenge der Elektrolysenflüssigkeit auf dem Wasserbade unter stetigem Umrühren zur Trockne verdampft, wobei eine schwarze syrupöse Masse zurückblieb. Dieselbe wurde mit wenig Alkohol aufgenommen; dabei fand sofort eine Ausscheidung von schönen silberglänzenden Kristallen statt. Um die Kristallausscheidung zu einer möglichst vollständigen zu machen, wurde die Porzellanschale in ein Gefäß mit Schnee gestellt. Die so erhaltenen Kristalle saugte ich an einem kleinen Saugapparat ab. Da sie von den ihnen anhaftenden Verunreinigungen schwarz gefärbt waren, so wurden sie zur Reinigung in Wasser gelöst, die Lösung mit chemisch reiner Tierkohle versetzt und abfiltriert. Hierauf ließ ich die vollkommen farblose wässrige Lösung im Exsiccator verdunsten; nach mehrtägigem Stehen schied sich das Reduktionsprodukt in schönen langen weißen Nadeln ab, welche durch Abpressen auf einem Tonteller in völlig reinem Zustande erhalten werden konnten. Die Ausbeute war eine sehr schlechte, da beim Verdampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade ein großer Teil des Körpers unter Bildung schwarzer Zersetzungsprodukte verloren gegangen war. Diese Tatsache ist auch nicht erstaunlich; denn Substanzen mit mehreren Amidogruppen sind bekanntermaßen durch eine große Zersetzlichkeit ausgezeichnet. Eine von dem Reduktionsprodukt durchgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Ergebnis: 0,2134 g Substanz gaben 0,0378 g Stickstoff = 17,7 Prozent Stickstoff. Dieser Stickstoffgehalt nähert sich sehr demjenigen des salzsauren Triamidobenzols (18 Prozent); da ich die Abspaltung des Chloratomes nachgewiesen hatte, so dürfte das Reduktionsprodukt wohl mit dem eben erwähnten Körper identisch sein, um so mehr als auch

bei der rein chemischen Reduktion des Picrylchlorids mittels Zinn und Salzsäure salzsaures Triamidobenzol gebildet wird. Auch stimmten die sonstigen Eigenschaften des Elektrolysenproduktes mit denen des salzsauren Triamidobenzols überein.